

UNIVERSITÉ DE PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1906-1907.

N° 5

ÉTUDE ET PRÉPARATION
DES
CHROMATES DE BISMUTH
SIMPLES ET DOUBLES

SULFATES ET CHROMATES ACIDES

Modification au procédé de dosage pondéral
du bismuth à l'état de chromate.

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS (PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 28 mai 1907.

PAR

P. GODFRIN

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
LAURÉAT ET EX-PRÉPARATEUR DE PHARMACIE ET DE MATIÈRE MÉDICALE
À L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE REIMS
EX-INTERNE DES HOPITAUX DE REIMS

JURY { MM. JUNGFLEISCH, *président.*
BÉHAL, *professeur.*
DELEPINE, *agrégé.*

REIMS

L. MICHAUD, LIBRAIRE-ÉDITEUR

19, RUE DU CADRAN-SAINT-PIERRE

1907

ÉTUDE ET PRÉPARATION
DES
CHROMATES DE BISMUTH
SIMPLES ET DOUBLES

SULFATES ET CHROMATES ACIDES

Modification au procédé de dosage pondéral
du bismuth à l'état de chromate.

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS (PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 28 mai 1907.

PAR

P. GODFRIN

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
LAURÉAT ET EX-PRÉPARATEUR DE PHARMACIE ET DE MATIÈRE MÉDICALE
À L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE REIMS
EX-INTERNE DES HOPITAUX DE REIMS

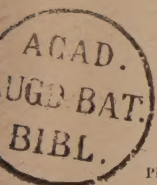
JURY { MM. JUNGFLEISCH, *président.*
BÉHAL, *professeur.*
DELEPINE, *agrégé.*

REIMS

L. MICHAUD, LIBRAIRE-ÉDITEUR

19, RUE DU CADRAN-SAINT-PIERRE

1907



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, O. ✱, ☿ I.
BOUCHARDAT, Assesseur, ✱, ☿ I.
E. MUSSON, Secrétaire, ☿ I.

PROFESSEURS

MM. JUNGFLEISCH, ✱, ☿ I	Chimie organique.
BOUCHARDAT, ✱, ☿ I	Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. ✱, ☿ I	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAMÉ, ☿ I	Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✱, ☿ I	Pharmacie galénique.
GAUTIER, ✱, ☿ I	Chimie minérale.
RADAIS, ☿ I	Cryptogamie.
BÉHAL, ✱, ☿ I	Toxicologie.
PERROT, ☿ I	Matière médicale.
COUTIÈRE, ☿ A	Zoologie.
BERTHELOT, ☿ I	Physique.
GRIMBERT, ☿ I	Chimie biologique.
N	Pharmacie chimique.

Professeurs honoraires : MM. MARCHAND, ☿ I; RICHE, O. ✱, ☿ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. LEBEAU, ☿ I.	MM. TASSILLY, ☿ I.
MOUREU, ☿ I.	GUÉRIN, ☿ I.
GUERBET, ☿ I.	LUTZ, ☿ I.
DELÉPINE, ☿ A.	GUÉGUEN, ☿ A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ☿ I	Chimie générale.
COUSIN, ☿ A	Chimie analytique.
PELTRISOT	Micrographie.
MOURLOT, ☿ A	Physique.
BARTHELAT, ☿ I	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. CHASTAING, ☿ I.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, ☿ I.

A M. H. LAJOUX

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

PROFESSEUR DE PHARMACIE

A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE REIMS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE
M LE PROFESSEUR JUNGFLEISCH

*Chevalier de la Légion d'honneur,
Officier de l'Instruction publique.*

INTRODUCTION

Au cours de mes premières études sur les chromates de bismuth, j'avais réservé certains points qui devaient faire le sujet de recherches ultérieures.

Les encouragements qui me furent alors prodigués par MM. les professeurs Jungfleisch et Béhal, ainsi que la mention particulière dont M. le Directeur Guignard voulut bien, dans son rapport annuel, honorer mon modeste travail, contribuèrent beaucoup à me faire persévérer dans mon intention.

C'est un devoir pour moi de remercier aujourd'hui mes anciens professeurs de Paris et de Reims, dont les leçons m'ont toujours été si précieuses.

Je tiens à exprimer particulièrement toute ma reconnaissance à M. le professeur H. Lajoux, mon ancien maître ; si j'ai pu obtenir quelques résultats dans le cours du présent travail, c'est avant tout, à son enseignement que je le dois.

J'adresse également tous mes remerciements à M. le professeur Jungfleisch pour ses utiles et bienveillants conseils, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de cette thèse.

Mon excellent confrère Weber a bien voulu traduire les textes étrangers qui m'étaient nécessaires; mon ami J.-A. Périère, pharmacien licencié, a été assez aimable pour faire l'étude cristallographique sommaire des sels que j'avais obtenus; leur concours m'a été très utile et je les en remercie vivement.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE ET PRÉPARATION

DES CHROMATES DE BISMUTH

HISTORIQUE

Les premiers travaux parus sur les chromates de bismuth remontent à l'année 1856. Pearson (1) fit connaître l'action réciproque des solutions de dichromate de potassium et de nitrate de bismuth. Il assigna la formule $\text{Bi}^3\text{O}^5, \text{CrO}^5$ au précipité résultant de cette réaction et basa sur celle-ci deux procédés de dosage du bismuth : l'un pondéral, l'autre volumétrique.

A cette même époque, Løwe (2) publia les formules de deux chromates de bismuth qui, à ses yeux, ne devaient pas être les seuls composés de cette nature. Au premier de ces sels, résultant de l'ébullition, dans l'eau, du précipité qui se produit lorsqu'on verse lentement une solution, aussi peu acide que possible, de nitrate de bismuth, dans une solution concentrée de chromate neutre de potassium, il attribua la formule $5 \text{Bi}^3\text{O}^5, 2 \text{CrO}^5$. Le deuxième, de formule $\text{Bi}^3\text{O}^5, 2 \text{CrO}^5$, pouvait être obtenu par plusieurs procédés, donnant chacun un sel d'aspect différent :

1° En traitant, à plusieurs reprises, le chromate précédent $5 \text{Bi}^3\text{O}^5, 2 \text{CrO}^5$ par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique étendus et froids, en quantité insuffisante pour dissoudre la

(1) *Phil. Mag.*, 1856 (4), t. XI, p. 204.

(2) *Journal für prakt. chem.*, 1856, t. LXVII, p. 288 et 463.

totalité du sel. Le résidu, lavé à l'eau, constitue une poudre de couleur jaune orange.

2° En versant une solution nitrique de bismuth contenant une petite quantité d'acide libre, dans un léger excès de dichromate de potassium en solution légèrement concentrée, on obtient un précipité floconneux de couleur de sulfure d'arsenic, qui, au bout de quelque temps de repos, se transforme en un précipité rouge orange plus épais et couvrant à peine le fond du vase. Si on effectue cette même réaction avec une solution chaude de dichromate, la transformation est presque instantanée; on a ainsi un précipité plus lourd, plus nettement cristallisé, présentant l'aspect du talc et la couleur de l'iodure de plomb.

3° En versant une solution nitrique de bismuth, évaporée au bain-marie, dans un certain excès de dichromate de potassium en solution bouillante et en maintenant l'ébullition pendant une dizaine de minutes, on obtient un précipité jaune orange dans toute sa masse. Ce dernier procédé a été utilisé par Lœwe dans le dosage pondéral du bismuth.

Dans une série de publications parues en 1876 et 1877, Patt. Muir (1) reprit les travaux de ses deux prédécesseurs et fit connaître à son tour six nouveaux composés. Muir conteste la formule $\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{CrO}^3$, donnée au précipité obtenu par Pearson et il l'identifie avec le sel $\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$ préparé par Lœwe, bien que le mode d'obtention qu'il en indique diffère un peu de celui du chimiste allemand. Le procédé de dosage volumétrique de Muir est basé sur la formation de ce sel.

En soumettant le chromate $\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$ à une ébullition très prolongée dans de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide azotique, Muir obtient également un chromate répondant à la formule $\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{CrO}^5$, mais ne présentant aucune ressemblance physique avec le sel de Pearson.

En traitant ce sel $\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{CrO}^5$ par de l'acide nitrique concentré et bouillant, Muir obtient le chromate $\text{Bi}^2\text{O}^5, 4\text{CrO}^5, \text{H}^2\text{O}$ qu'il transforme ensuite en sel de formule $3\text{Bi}^2\text{O}^5, 7\text{CrO}^5$, par l'ébullition avec le même acide dilué.

(1) *Journal of the chem. soc.*, 1876, t. XXX (Index), p. 15 et 483. — *Id.*, 1877, t. XXXI, p. 24 et 645.

Il attribue, en outre, la formule $5 \text{ Bi}^2\text{O}^5, 11 \text{ CrO}^5, 6 \text{ H}^2\text{O}$ à un chromate formé incidemment au cours d'une préparation du sel $\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{CrO}^5$.

Le traitement par la potasse caustique chaude des deux composés $5 \text{ Bi}^2\text{O}^5, 7 \text{ CrO}^5$ et $5 \text{ Bi}^2\text{O}^5, 11 \text{ CrO}^5, 6 \text{ H}^2\text{O}$ fournit à Muir un sel de formule $5 \text{ Bi}^2\text{O}^5, 2 \text{ CrO}^5$, mais différant, au point de vue physique, de son isomère préparé par Løwe.

Enfin, Muir signale le chromate $\text{Bi}^2\text{O}^5, 2 \text{ CrO}^5, \text{H}^2\text{O}$, qu'il obtient en maintenant à 60° pendant quelques jours le sel $\text{Bi}^2\text{O}^5, 2 \text{ CrO}^5$ préalablement traité à l'ébullition par de la soude caustique, dont le plus grand excès est ensuite enlevé par des lavages.

En 1879, K. Preis et B. Raymann (1) étudièrent les chromates doubles de bismuth et de potassium. Ils obtinrent le sel $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2, \text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ en mélangeant une solution de nitrate de bismuth et une solution de chromate ou bien de dichromate de potassium, faites dans la proportion de 3 molécules d'acide chromique pour 2 molécules de nitrate, et en abandonnant ensuite le mélange à lui-même jusqu'à transformation du précipité primitif qui, de volumineux et jaune, devient épais, cristallin et orangé. Ce chromate double, chauffé avec une solution concentrée d'acide chromique, donne un nouveau composé de formule : $2 \text{ Cr}^2\text{O}^7\text{BiOH}, \text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$.

Enfin, dans une thèse parue en 1891, Schmid (2) reprend et confirme les travaux de Løwe et de Muir, mais il semble n'avoir eu qu'une connaissance incomplète de ceux du chimiste anglais.

Schmid indique un nouveau mode de préparation du chromate $\text{Bi}^2\text{O}^5, 2 \text{ CrO}^5$, qui consiste à soumettre à une ébullition prolongée l'oxyde de bismuth, récemment précipité, avec un excès d'acide chromique.

Ce sel étant calciné, pendant une heure, avec du nitrate de potassium et le résidu étant repris ensuite par de l'eau bouillante, il reste le chromate $3 \text{ Bi}^2\text{O}^5, 2 \text{ CrO}^5$ primitivement pré-

(1) *Sitzungsber. d. kk. böhm. Ges. d. Wissensch.* Prague, 1880. — *Jahresbericht. der Chem.*, 1880, p. 356. — *Gmel. Kraut*, t. 2 II, p. 1064.

(2) Contribution à l'étude des chromates de plomb, de zinc, de cadmium et de bismuth. (Thèse présentée à la Faculté de philosophie. Erlangen, 1891-1892.)

paré par Løwe. Enfin, Schmid attribue la formule $3\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{CrO}^5$ à un sel qu'il obtint en soumettant l'oxyde de bismuth à une longue ébullition avec une solution concentrée de chromate neutre de potassium et en faisant ensuite bouillir le résidu, à plusieurs reprises, avec de l'eau.

Tel est l'ensemble des travaux antérieurs à la publication de ma première thèse (1), en 1902.

A cette époque, je me suis surtout appliqué à apporter un peu de clarté dans cet ensemble de documents souvent confus et parfois contradictoires. Dans ce but, je fus obligé de me reporter aux publications originales des auteurs, leurs travaux n'ayant pas été fidèlement reproduits dans les ouvrages classiques (2) que j'ai consultés. Toutefois, je laissai de côté la question des chromates doubles et, le travail de Schmid étant parvenu trop tard à ma connaissance, je n'en mentionnai seulement que la partie concernant la préparation du sel $3\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{CrO}^5$.

Mais, d'une façon générale, mon étude consista surtout en une mise au point de la question et je-me contentai de répéter la plupart des préparations indiquées par mes prédécesseurs.

J'étudiai, en outre, l'action de la potasse caustique chaude sur les chromates $5\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$ de Løwe, et $\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$ de Muir, qui me donnèrent respectivement des sels auxquels j'attribuai les formules $9\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{CrO}^5$ et $35\text{Bi}^2\text{O}^5, 8\text{CrO}^5$.

Par l'action directe de l'acide chromique sur l'oxyde de bismuth, j'obtins, à chaud, un composé qui, à l'analyse, répondait à la formule $\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5, 2\text{H}^2\text{O}$.

Enfin, j'imaginai un procédé de dosage du bismuth basé sur la facile précipitation de ce métal à l'état de chromate $33\text{Bi}^2\text{O}^5, 8\text{CrO}^5$.

En résumé, malgré les nombreux travaux auxquels elle avait donné lieu, l'étude des chromates de bismuth était encore très incomplète; le sel normal ainsi que la plupart des autres sels

(1) Thèse pour l'obtention du diplôme de pharmacien de 1^{re} classe, École supérieure de pharmacie de Paris 1901-1902, n° 10.

(2) WÜRTZ, *Dict. de chimie*, t. II, p. 896; 1^{er} supplément, 1^{re} partie, p. 484. — FRÉMY, *Encyclopédie chimique*, t. III, p. 87. — SCHUTZENBERGER, *Traité de chimie générale*, t. VII, p. 325. — MOISSAN, *Traité de chimie minérale, métaux*, t. IV, p. 636 (paru depuis).

prévus par la théorie, étaient toujours inconnus et, parmi les sels connus, certains répondaient à des formules complexes qui demandaient à être confirmées. Enfin, il était nécessaire de coordonner l'ensemble de ces travaux divers aboutissant parfois à des résultats différents.

En reprenant cette étude, j'ai eu surtout pour but d'obtenir des produits parfaitement définis et, autant que possible, cristallisés. Il est relativement facile, en effet, de préparer des précipités amorphes répondant plus ou moins à la formule générale $\text{NBi}^{\text{O}}\text{O}^{\text{O}}, \text{XCrO}^{\text{O}}$, mais dont l'existence, en tant que sels distincts, est, malgré tout, incertaine.

D'autre part, étant donné le grand nombre de chromates que j'ai étudiés, il me fallait, de toute nécessité, apporter la plus grande précision dans le mode de préparation de chacun d'eux. Dans ce but, j'ai noté, aussi exactement que possible, les proportions des réactifs, la concentration et l'état des liqueurs, la température des milieux, la durée des réactions, etc. toutes conditions qui avaient été jusqu'ici évaluées approximativement.

Enfin, j'ai cru devoir compléter mon étude par l'examen microscopique des différents chromates que j'ai obtenus.

ANALYSE DES CHROMATES

Le choix de procédés permettant de doser, avec précision, les éléments constitutifs des chromates de bismuth, était à la fois difficile et important. Il n'est guère possible, en effet, de séparer, dans ces sels, la totalité du métalloïde, sans entraîner en même temps une partie du métal; d'autre part, les procédés de dosage connus de ces deux éléments n'étaient pas des plus rigoureux.

Or, l'un d'eux, au moins, devait être dosé dans des condi-

chlorure de chrome et de phosphate de bismuth en présence, est d'un vert assez accentué avec les sels acides et varie suivant les chromates analysés pour devenir presque blanche avec les sels très basiques. En effet, l'acide chromique et l'oxyde de bismuth entrent dans la constitution des chromates considérés, en proportion inverse; par conséquent, plus la liqueur contiendra de chlorure de chrome en dissolution, moins le précipité de phosphate de bismuth sera abondant, et réciproquement.

Soit N le nombre de centimètres cubes de solution titrée d'hyposulfite employés; soit N' le nombre de centimètres cubes, de cette même liqueur, qui correspondent à 10 centimètres cubes de solution titrée de dichromate de potassium (ou à 10 c. c. de solution $N/10$ d'iode). Nous savons que 127 grammes d'iode sont mis en liberté par $\frac{2.400,4}{6} = 55,56$ d'anhydride chromique; 0^{re},5556 de cet anhydride mettront donc en liberté une quantité d'iode égale à celle qui est contenue dans 10 centimètres cubes de liqueur $N/10$ d'iode, et nécessiteront par suite l'emploi de N' centimètres cubes de solution titrée d'hyposulfite.

La quantité X d'anhydride chromique, correspondant aux N centimètres cubes employés, sera donnée par l'équation :

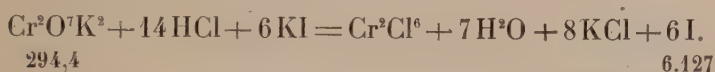
$$X = 0,05556 \cdot \frac{N}{N'}$$

Ce procédé, d'une grande exactitude, qui m'a permis d'établir d'une façon incontestable certaines formules importantes, offre, en outre, l'avantage d'une rapide exécution. C'est grâce à lui que j'ai pu mener à bien ce travail, étant donné le nombre considérable d'analyses que j'ai eu à effectuer.

Titration de la solution d'hyposulfite (1). — La solution d'hyposulfite de sodium nécessaire dans ces dosages est la solution $N/10$ ou d'un titre voisin. Celui-ci peut être déterminé par la méthode ordinaire, au moyen de la solution $N/10$ d'iode; mais cette

(1) Ce procédé m'a été indiqué par M. H. Lajoux, qui l'emploie journellement; je n'ai pas trouvé le nom de son auteur, malgré les recherches que j'ai faites à ce sujet. J'ai tenu à le rappeler ici, car, malgré son avantage, il est en somme peu connu.

solution est d'une préparation délicate et d'une conservation difficile. Il est préférable de la remplacer par une solution équivalente de dichromate de potassium, contenant par litre 4^{gr},906 de ce sel chimiquement pur et sec. 10 centimètres cubes de cette liqueur, additionnés d'un excès de solution d'iodure de potassium et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique de densité 1,171, mettent exactement en liberté 0^{gr},127 d'iode, selon l'équation :



La solution d'hyposulfite à titrer est versée goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée dans le mélange préalablement étendu d'eau. La fin de la réaction est indiquée par la décoloration de l'empois d'amidon, que l'on ajoute lorsque la teinte brunâtre de l'iode commence à disparaître.

Dosage de l'oxyde de bismuth. — Le procédé de dosage que j'ai adopté a déjà été employé par Muir, dans quelques-unes de ses analyses. Il consiste à précipiter le bismuth à l'état d'oxychlorure, en ajoutant une certaine quantité d'eau chaude et de chlorhydrate d'ammoniaque à la solution chlorhydrique du sel à analyser. Mais le précipité, ainsi obtenu, est toujours plus ou moins coloré en jaune par une partie du chromate n'ayant pas été décomposée entièrement. J'ai réussi à obtenir un oxychlorure parfaitement blanc, en procédant de la façon suivante :

La prise d'essai, qui doit être inférieure à 1 gramme, est placée dans un vase de 250 à 300 centimètres cubes contenant quelques grammes d'eau acidulée avec XXX à XL gouttes d'acide chlorhydrique de densité 1,171. On active la dissolution à l'aide d'un agitateur et, s'il est nécessaire, on ajoute encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Lorsque la liqueur est parfaitement limpide, on l'additionne d'environ 200 centimètres cubes d'eau portée à une température de 70° à 80° et contenant 0^{gr},50 pour 100 de AzH⁴Cl en dissolution. Après avoir remué le mélange, on laisse déposer l'oxychlorure formé. On décante sur un filtre taré et préalablement séché à 100°, en ayant soin d'entraîner le moins possible de précipité. Lors-

chlorure de chrome et de phosphate de bismuth en présence, est d'un vert assez accentué avec les sels acides et varie suivant les chromates analysés pour devenir presque blanche avec les sels très basiques. En effet, l'acide chromique et l'oxyde de bismuth entrent dans la constitution des chromates considérés, en proportion inverse; par conséquent, plus la liqueur contiendra de chlorure de chrome en dissolution, moins le précipité de phosphate de bismuth sera abondant, et réciproquement.

Soit N le nombre de centimètres cubes de solution titrée d'hyposulfite employés; soit N' le nombre de centimètres cubes, de cette même liqueur, qui correspondent à 10 centimètres cubes de solution titrée de dichromate de potassium (ou à 10 c.c. de solution N/10 d'iode). Nous savons que 127 grammes d'iode sont mis en liberté par $\frac{2.100,4}{6} = 35,36$ d'anhydride chromique; 0^{sr},5556 de cet anhydride mettront donc en liberté une quantité d'iode égale à celle qui est contenue dans 10 centimètres cubes de liqueur N/10 d'iode, et nécessiteront par suite l'emploi de N' centimètres cubes de solution titrée d'hyposulfite.

La quantité X d'anhydride chromique, correspondant aux N centimètres cubes employés, sera donnée par l'équation :

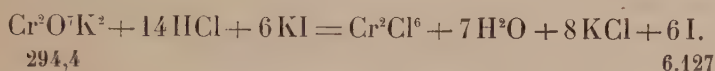
$$X = 0,05556 \cdot \frac{N}{N'}$$

Ce procédé, d'une grande exactitude, qui m'a permis d'établir d'une façon incontestable certaines formules importantes, offre, en outre, l'avantage d'une rapide exécution. C'est grâce à lui que j'ai pu mener à bien ce travail, étant donné le nombre considérable d'analyses que j'ai eu à effectuer.

Titration de la solution d'hyposulfite (1). — La solution d'hyposulfite de sodium nécessaire dans ces dosages est la solution N/10 ou d'un titre voisin. Celui-ci peut être déterminé par la méthode ordinaire, au moyen de la solution N/10 d'iode; mais cette

(1) Ce procédé m'a été indiqué par M. H. Lajoux, qui l'emploie journellement; je n'ai pas trouvé le nom de son auteur, malgré les recherches que j'ai faites à ce sujet. J'ai tenu à le rappeler ici, car, malgré son avantage, il est en somme peu connu.

solution est d'une préparation délicate et d'une conservation difficile. Il est préférable de la remplacer par une solution équivalente de dichromate de potassium, contenant par litre 4^{gr},906 de ce sel chimiquement pur et sec. 10 centimètres cubes de cette liqueur, additionnés d'un excès de solution d'iodure de potassium et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique de densité 1,171, mettent exactement en liberté 0^{gr},127 d'iode, selon l'équation :



La solution d'hyposulfite à titrer est versée goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée dans le mélange préalablement étendu d'eau. La fin de la réaction est indiquée par la décoloration de l'empois d'amidon, que l'on ajoute lorsque la teinte brunâtre de l'iode commence à disparaître.

Dosage de l'oxyde de bismuth. — Le procédé de dosage que j'ai adopté a déjà été employé par Muir, dans quelques-unes de ses analyses. Il consiste à précipiter le bismuth à l'état d'oxychlorure, en ajoutant une certaine quantité d'eau chaude et de chlorhydrate d'ammoniaque à la solution chlorhydrique du sel à analyser. Mais le précipité, ainsi obtenu, est toujours plus ou moins coloré en jaune par une partie du chromate n'ayant pas été décomposée entièrement. J'ai réussi à obtenir un oxychlorure parfaitement blanc, en procédant de la façon suivante :

La prise d'essai, qui doit être inférieure à 1 gramme, est placée dans un vase de 250 à 300 centimètres cubes contenant quelques grammes d'eau acidulée avec XXX à XL gouttes d'acide chlorhydrique de densité 1,171. On active la dissolution à l'aide d'un agitateur et, s'il est nécessaire, on ajoute encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Lorsque la liqueur est parfaitement limpide, on l'additionne d'environ 200 centimètres cubes d'eau portée à une température de 70° à 80° et contenant 0^{gr},50 pour 100 de AzH⁴Cl en dissolution. Après avoir remué le mélange, on laisse déposer l'oxychlorure formé. On décante sur un filtre taré et préalablement séché à 100°, en ayant soin d'entraîner le moins possible de précipité. Lors-

qu'il ne reste plus dans le récipient que quelques centimètres cubes de dépôt, on redissout celui-ci dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on précipite de nouveau le bismuth dans cette liqueur, en opérant comme précédemment. On laisse encore déposer et on décante le liquide sur le filtre taré, en y entraînant cette fois le précipité. La portion qui adhère à la paroi du vase est dissoute au moyen d'une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, que l'on promène avec un agitateur, puis précipitée par une dernière addition d'environ 20 centimètres cubes de la même solution de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le tout est alors versé sur le filtre taré, où l'oxychlorure est ensuite lavé à l'eau froide, jusqu'à ce que le filtrat ne se trouble plus par addition de nitrate d'argent. On sèche à l'étuve à 100° le filtre et son contenu et on porte sur la balance. La différence de poids indique la quantité d'oxychlorure de bismuth précipité; multipliée par le facteur 0,894, elle donne le poids de la quantité correspondante d'oxyde anhydre.

CHAPITRE I

ÉTUDE DE L'ACTION DES SOLUTIONS D'ACIDE CHROMIQUE ET DES CHROMATES DE POTASSIUM SUR LA SOLUTION NITRIQUE DE BISMUTH

Les chimistes qui ont étudié ces réactions ont employé exclusivement les solutions des chromates alcalins. Si quelques-uns ont noté la concentration de leurs liqueurs, aucun d'eux n'a tenu réellement compte de l'acidité des solutions de bismuth. Or, *a priori*, cette acidité pouvait influer sur les réactions et en modifier plus ou moins les résultats; aussi, ai-je toujours opéré avec des solutions dont l'acidité m'était connue. Pour cela, je me suis servi du nitrate de bismuth cristallisé que je dissolvais dans l'acide nitrique pur ou étendu d'eau dans des proportions déterminées; de cette façon, j'étais certain d'obtenir à volonté des solutions offrant le minimum d'acidité. En ce cas, la liqueur dont je me servais contenait par litre 130 grammes d'acide nitrique de densité 1,59, quantité minima au-dessous de laquelle le nitrate de bismuth est dissocié.

J'ai commencé par reprendre les expériences précédemment faites avec le dichromate de potassium.

Si, à une solution environ à $\frac{1}{5}$ de nitrate de bismuth dans l'eau, contenant 130 grammes d'acide nitrique de densité 1,59 par litre, on ajoute, en remuant, un excès de dichromate de potassium en solution à $\frac{1}{10}$, il se produit un précipité léger, jaune pâle, qui ne tarde pas à déposer; ce précipité, examiné au microscope, ne présente aucune forme cristalline. Il colore fortement l'eau bouillante et beaucoup moins l'eau froide; néanmoins, le filtrat obtenu avec cette dernière

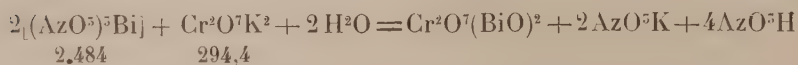
donne toujours un précipité très net par addition de nitrate d'argent.

Muir (1) attribue la formule $\text{Bi}^3\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$ à un sel obtenu dans ces conditions et lavé à l'eau bouillante; mais il ne publie pas le résultat de ses analyses et dit seulement que les chiffres obtenus par lui concordent avec ceux qui découlent de la formule $\text{Bi}^3\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$, indiquée par Løwe.

En réalité, Løwe (2) attribuait cette formule à des composés obtenus d'une façon différente, mais il ne paraît pas avoir analysé le sel auquel Muir fait allusion.

Les quelques dosages que j'ai effectués, sur des échantillons dont les lavages à l'eau froide n'avaient pas été très prolongés, m'ont indiqué des teneurs en acide variant entre 28 pour 100 et 29 pour 100, chiffres sensiblement inférieurs à celui que je devais trouver dans un sel répondant véritablement à la formule $\text{Bi}^3\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$; ces précipités cédaient plus facilement leur acide chromique lorsque les quantités d'acide nitrique ou de dichromate augmentaient.

L'examen des poids moléculaires des corps mis en présence montre que, si l'on admet la formation du dichromate de bismuthyle, une molécule de dichromate de potassium suffit à décomposer totalement deux molécules de nitrate de bismuth :



En opérant avec une solution aussi neutre et aussi concentrée que possible et en employant seulement un léger excès de dichromate, le composé obtenu est beaucoup plus stable.

On verse en remuant 6 gr. 50 de solution de dichromate de potassium à 1/10 dans 5 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes d'acide nitrique de densité 1.59) tenant en dissolution 2 grammes de nitrate de bismuth. On additionne le mélange de 50 à 60 centimètres cubes d'eau, puis on décante et on jette le précipité sur un filtre où on le lave rapidement à l'eau froide.

(1) *Journal of the chem. Soc.*, 1876, t. XXX. (Index), p. 15.

(2) *Journal für Prakt. chem.*, 1856, t. LXVII, p. 463.

Le dichromate de potassium peut être remplacé par du chromate neutre ou de l'acide chromique. Dans le premier cas, on prend 8 gr. 50 de solution à 1/10 et, dans le second cas, 5 grammes de solution également à 1/10.

Les premières eaux passent incolores et restent limpides par addition de nitrate d'argent. Lorsque les lavages sont continués, le sel se décompose et le filtrat passe de plus en plus coloré. Cette décomposition commence même dès le début, lorsque la température ambiante est trop élevée. Le sel, étant exprimé entre des doubles de papier-filtre, se décompose à l'étuve lorsqu'il y est porté directement; placé sous la cloche à acide sulfurique, il se sèche sans s'altérer et peut ensuite être desséché à 100°. A l'analyse il répond exactement à la formule Bi^2O^5 , 2CrO^5 ou $\text{Cr}^3\text{O}^7(\text{BiO})^2$. Voici les résultats obtenus (1) :

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 cc. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} . 121	11 ^{cc} . 45	10 ^{cc} . 5
II.	0 ^{gr} . 093	8 ^{cc} . 8	10 ^{cc} . 5
III.	0 ^{gr} . 248	22 ^{cc} . 7	10 ^{cc} . 2
IV.	0 ^{gr} . 130	12 ^{cc}	10 ^{cc} . 2

Bi^2O^5 .

- I. 0 gr. 651 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0 gr. 4559 de Bi^2O^5 .
 II. 0 gr. 801 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0 gr. 55876 de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$.
CrO^5	50,06	50,06	29,95	50,18	50,14
Bi^2O^5	70	69,75			69,86

Le sel I a été obtenu avec le $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$;

Le sel II — — — CrO^5 ;

Et les sels III et IV — — CrO^4K^2 .

Quoique ce chromate ne soit pas cristallisé, il retient exactement une molécule d'eau lorsqu'on le sèche au-dessous de

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. pages 11 et 15)

60°. Un échantillon de chacun des sels I et III fut pesé après complète dessiccation à 60° et la perte de poids éprouvée par leur passage à l'étuve à 100° fut notée. Voici les résultats obtenus :

H²O.

I	0 gr. 364	du chromate ont perdu	0 gr. 0095
III. . . .	0 gr. 3425	— —	0 gr. 0085

En centièmes :

I.	III.	Calculé pour Cr ² O ⁷ (BiO) ³ , H ² O.
2,60	2,48	2,64

Enfin, un échantillon du sel II ayant été séché seulement à 60° ne titrait que 29,55 pour 100 d'acide chromique. (Le chiffre théorique pour Cr²O⁷(BiO)³, H²O est 29,55.)

Ainsi, ce chromate séché à 60° répond bien à la formule Cr²O⁷(BiO)³H²O. On peut admettre qu'il cristallise normalement avec plusieurs molécules d'eau; dans les conditions où je l'ai obtenu, il n'en conserverait qu'une seule, plus difficilement séparée. Cette hypothèse est très admissible, quand on considère avec quelle facilité les autres chromates perdent la totalité de leur eau de cristallisation. J'ai essayé de préparer ce sel à l'état cristallisé, soit en opérant à très basse température, soit en forçant la réaction à s'effectuer lentement à travers un vase poreux; dans le premier cas, le précipité était toujours amorphe et dans le dernier, j'obtins le chromate CrO³IIIBiO dont je parlerai plus loin.

C'est également à ce dernier sel que se rapportent deux des préparations données par Løwe concernant le chromate Bi²O³, 2CrO⁵; des trois modes opératoires qu'il indique, un seul semble se rapporter réellement au dichromate de bismuthyle. Ce procédé (1) consiste, d'après l'auteur, à verser une solution bismuthique, contenant peu d'acide libre, dans un faible excès d'une solution chaude et légèrement concentrée de dichromate de potassium. Le précipité obtenu est assez lourd; il possède l'aspect du talc et la couleur de l'iodure de plomb; il est, dit Løwe, presque complètement insoluble

(1) *Journal für Prakt. chem.*, 1856, t. LXVII, p. 464.

dans l'eau chaude ou froide. Ce chimiste n'a analysé qu'un échantillon résultant de la préparation précédente; les chiffres obtenus s'accordent avec la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$. Dans les dosages que j'ai effectués sur plusieurs de ces précipités, je n'ai jamais trouvé de teneur en acide chromique dépassant 29 pour 100 (le chiffre théorique étant 50,14). En outre, malgré leur aspect cristallin, ces précipités apparaissent au microscope entièrement amorphes. J'ai d'ailleurs obtenu des composés analogues, d'un aspect talqueux souvent beaucoup plus accentué, en opérant avec des solutions acétiques de bismuth (1). Ces précipités étaient d'autant plus denses que les solutions qui leur donnaient naissance étaient plus concentrées; mais tous commençaient à se décomposer dès les premiers lavages.

En somme, le sel de Muir et celui de Løwe ne paraissent pas répondre exactement à la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$. Il en est de même du précipité obtenu par Pearson (2) car les chiffres qu'il a publiés s'écartent sensiblement de ceux qui sont prévus par la théorie.

Løwe (3) avait remarqué que le précipité jaune, obtenu par lui, se transformait au bout de quelques instants de repos; il devenait plus épais, de couleur jaune orangé et couvrait à peine le fond du vase. Ainsi préparé, ce sel n'a pas été ana-

(1) Ces solutions sont préparées de la façon suivante : le sous-nitrate de bismuth est dissous dans un excès d'acide chlorhydrique concentré, et la liqueur obtenue, additionnée rapidement et tout d'un coup d'un excès d'acétate de potasse en solution saturée. Ce mélange est ensuite additionné d'eau avec précaution.

(2) *Phil. Mag.*, 1856 (4), t. XI, p. 204. — Pearson a obtenu ce chromate en ajoutant un très grand excès de dichromate de potassium à une solution peu acide de nitrate de bismuth. Il chauffa le mélange pour agréger le précipité qu'il lava ensuite sur un filtre aussi parfaitement que possible.

(3) *Journal für Prakt. chem.*, 1856, t. LXVII, p. 464.

lysé. J'ai répété l'expérience, en abandonnant à lui-même le mélange qui donne naissance au dichromate de bismuthyle. La transformation commence par les parties en contact avec la paroi du récipient et dure quelques heures; le terme en est très apparent. Le sel jaune orangé qui s'est formé se montre au microscope avec une structure cristalline; il peut être lavé à l'eau bouillante, sans lui céder aucune trace d'acide chromique. Voici les résultats des dosages effectués sur ce sel séché à 100° (1) :

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c. c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c. c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 cc. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,169	14 ^{cc} ,45	9 ^{cc} ,7
II.	0 ^{gr} ,4595	15 ^{cc} ,55	11 ^{cc} ,05

Bi^2O^5 .

- I. 0 gr. 2585 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0 gr. 16156 de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I	II.	Calculé pour CrO^4HBiO .
CrO^5	29,40	29,43	29,55
Bi^2O^5	67,66		68,01

Je me trouvais donc en présence d'un nouveau sel cristallisé, très stable, parfaitement défini, dont la composition centésimale correspondait à celle du dichromate de bismuthyle monohydraté. Était-il possible de le considérer ainsi? J'avais déjà obtenu le dichromate de bismuthyle anhydre qui, séché à 60°, conservait une molécule d'eau et avait par conséquent même formule brute que le sel nouvellement obtenu; or, par suite de leurs propriétés différentes, ces deux composés isomères ne devaient nécessairement pas avoir la même constitution.

En outre, si cette molécule eût été de l'eau de cristallisation, elle se serait échappée du sel à une température relativement basse, les chromates en général et tout particulièrement les

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

chromates de bismuth perdant très facilement leur eau de cristallisation. Or, le sel qui nous occupe peut être porté à 250° sans subir aucune modification. Il perd au contraire de son poids, si on le chauffe modérément au-dessus d'un bec Bunsen; le résidu est complètement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu; dans le cas où il aurait été chauffé trop fortement, la partie réduite laisserait une petite quantité de sesquioxyde de chrome insoluble.

Un échantillon du poids de 0 gr. 219 fut ainsi traité dans une capsule tarée (munie d'un fil de platine recourbé permettant d'assurer l'homogénéité de la masse) et pesé à intervalles réguliers jusqu'à ce qu'il n'éprouvât plus aucune perte de poids. La totalité de celle-ci fut de 0 gr. 0055, accusant ainsi une teneur de 2,51 pour 100. (Le chiffre théorique pour une molécule d'eau est 2,64.) Un nouveau dosage de l'acide chromique effectué dans le résidu de la calcination indiquait un pourcentage de 29,80. Ce chiffre étant sensiblement supérieur à celui qui avait été trouvé avant la calcination, la perte du poids subie par l'échantillon ne pouvait être attribuée à la décomposition d'une partie de son acide. Il était donc établi qu'une molécule d'eau faisait partie intégrante de la constitution du sel orangé; celui-ci devait alors être considéré comme un chromate acide de bismuthyle de formule CrO^+HBiO .

Muir (1) attribue la formule $\text{Bi}^2\text{O}^52\text{CrO}^5$, H^2O à un chromate identique au précédent qu'il obtint dans les conditions suivantes: il traite le chromate jaune $\text{Bi}^2\text{O}^52\text{CrO}^5$, par une petite quantité de soude caustique à l'ébullition; après quelques instants, il enlève la plus grande partie de l'alcali, par des lavages à l'eau et porte le sel, pendant quelques jours, à une température de 60°, en présence d'une faible quantité d'acide nitrique; il obtient ainsi un chromate formé d'aiguilles rougeâtres, fort luisantes, qui n'est pas modifié par une température de 150°. Enfin, toujours d'après Muir, chauffé avec ménagement au-dessus d'un bec Bunsen, il perd son eau de cristallisation et devient d'une couleur plus accentuée. Cette

(1) *Journal of the chem. soc.*, 1876, t. XXX. (Index), p. 48.

préparation m'a semblé peu rationnelle; j'ai cherché à la simplifier, en procédant de la façon suivante :

Le dichromate de bismuthyle pur, de précipitation récente, est lavé avec les précautions indiquées, puis abandonné dans un cristalliseur avec de l'eau additionnée de XV à XX gouttes d'acide nitrique pour 100 centimètres cubes d'eau distillée. La réaction s'effectue peu à peu en commençant par les parties en contact avec la paroi du cristalliseur. La durée de cette transformation est très variable; elle dépend à la fois de la température et de l'acidité du milieu; avec une eau plus fortement acidulée, elle exige seulement quelques heures; l'aspect plus ou moins cristallin du sel ainsi que sa teinte plus ou moins rougeâtre en dépendent. Voici les résultats fournis par l'analyse (1) de ce sel lavé à l'eau bouillante et séché à 100°.

CrO⁵.

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 cc. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,16	15 ^{cc} ,7	9 ^{cc} ,7
II	0 ^{gr} ,167	14 ^{cc} ,3	9 ^{cc} ,7

Bi²O⁵.

- I. 0 gr. 556 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0 gr. 2279 de Bi²O⁵.

H²O.

- II. 0 gr. 214 du chromate ont subi une perte de 0 gr. 0065.

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour CrO ⁴ II BiO.
CrO ⁵	29,44	29,32	29,55
Bi ² O ⁵	67,82		68,01
H ² O		3,03	2,64

En remplaçant, dans cette préparation, l'acide nitrique par une proportion d'acide chromique de 0 gr. 50 à 1 gramme pour 100, les résultats sont analogues; le sel obtenu possède une teinte jaune d'or mat et ressemble un peu à la variété talqueuse du dichromate de bismuthyle; mais il en diffère essentiellement

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. pages 11, 15 et 25.)

par son état cristallin et sa parfaite stabilité dans l'eau bouillante. Voici les résultats de deux dosages d'acide chromique que j'ai jugés suffisants pour identifier ce sel.

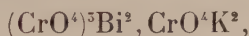


	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de cc. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,108	10 ^{cc} ,05	10 ^{cc} ,50
II	0 ^{gr} ,1105	10 ^{cc} ,15	10 ^{cc} ,50

En centièmes :

I.	II.	Calculé pour $\text{CrO}^4\text{H BiO}_2$
29,56	29,18	29,55

K. Preiss, et B. Reymann (1), en mélangeant une solution de nitrate de bismuth avec une autre contenant une proportion de 5 molécules de chromate neutre de potassium pour 2 de nitrate, ont obtenu un précipité, très volumineux et jaunâtre, qui devenait épais, cristallin et de couleur jaune orange. En chauffant ou en employant les solutions chaudes, la transformation s'opérait plus rapidement. Le sel obtenu répondait à la formule :



ou encore : $\text{Cr}^3\text{O}^7(\text{BiO})^2, \text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^2,$

ou plus simplement à mon avis :

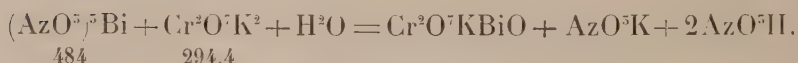
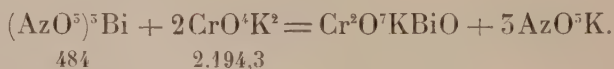


Le résultat était le même en remplaçant le chromate neutre par le dichromate de potassium, ou en n'employant qu'une molécule de chromate pour plusieurs de nitrate de bismuth.

(1) *Jahresbericht der Chem.*, 1880, p. 336; *Gmel. Kraut*, t. 2-II, p. 1064.

Enfin, on pouvait également augmenter proportionnellement la quantité de dichromate de potassium, tandis que le chromate neutre, dans les mêmes conditions, donnait lieu à la formation de précipités qui, même après un repos prolongé, ne devenaient jamais cristallins et retenaient toujours de grandes quantités de chromate alcalin. Ce dichromate double n'était pas décomposé par l'eau froide; l'eau bouillante lui enlevait du chromate alcalin et laissait un résidu de dichromate de bismuthyle; sa couleur variait du jaune orange clair au rouge orange foncé et ces différences de teinte furent attribuées, par les auteurs, aux divers degrés de concentration et d'acidité de leurs liqueurs.

L'examen des réactions, d'après lesquelles le sel double se forme, montre que les quantités de chromate nécessaires sont un peu supérieures à celles indiquées par Preiss et Reymann, une molécule de nitrate de bismuth exigeant, en effet, deux molécules de chromate neutre ou une molécule de dichromate de potassium :



En ajoutant 15 grammes de solution à 1.10 de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ à une dissolution de 2 grammes de nitrate de bismuth dans 5 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes d'acide nitrique de densité 1,59) et en abandonnant le mélange à une température ne dépassant pas 15°, on ne tarde pas à observer la formation de petits cristaux jaunes très brillants dont le nombre va sans cesse en augmentant; au bout de quelque temps ces cristaux perdent en partie leur éclat, puis il se forme sur la paroi du récipient une couche d'un sel dense de couleur rouge vif. Ce dernier, qu'il est très facile d'isoler, n'est pas décomposé par l'eau bouillante; il a la même teneur en acide que le chromate CrO^4HBiO , présente au microscope les macles caractéristiques de ce sel et doit par conséquent être confondu avec lui.

Pour obtenir un sel composé uniquement de cristaux jaunes non altérés, il est donc nécessaire de hâter la cristallisation en remuant la masse pendant quelques instants dès l'apparition des premiers cristaux. Le produit ainsi obtenu est lavé par décantation à l'eau froide, puis essoré entre deux petites plaques de plâtre (1). Il perd son aspect cristallin et devient rougeâtre lorsqu'on le dessèche à l'étuve. Voici les résultats fournis par l'analyse (2) de ce sel séché à 100° et, par conséquent, anhydre.

CrO⁵.

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 cc. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,453	17 ^{cc} ,5	10 ^{cc} ,5
II	0 ^{gr} ,071	9 ^{cc}	10 ^{cc} ,25
III.	0 ^{gr} ,4215	15 ^{cc} ,8	10 ^{cc} ,5

Bi²O⁵.

0 gr. 781 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0 gr. 57996 de Bi²O⁵.

En centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour Cr ² O ⁷ KBiO.
CrO ⁵	41,32	41,25	41,31	41,77
Bi ² O ⁵	48,65			48,40
K ² O.	10,05			9,85
<i>(par différence).</i>				

Ce chromate n'étant pas efflorescent, son eau de cristallisation peut être facilement dosée en notant la perte de poids, résultant du passage à l'étuve à 100°, d'un échantillon taré, préalablement séché par un essorage prolongé entre deux plaques de plâtre. Voici les résultats obtenus dans ces conditions :

H²O.

I.	0 ^{gr} ,4885	du chromate ont subi une	perte de 0 ^{gr} ,0165
II	0 ^{gr} ,580	—	— de 0 ^{gr} ,022

(1) Si l'on remplace dans cette préparation le dichromate de potassium par le chromate neutre, pris en proportion équivalente, le résultat est le même; les cristaux sont, dans ce cas, généralement plus petits, et leur ensemble présente ainsi un aspect légèrement plus doré.

(2) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 14 et 15.)

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{KBiO}_3, \text{H}^2\text{O}.$
$\text{H}^2\text{O}.$	3,37	3,79	3,62

Par conséquent le chromate double obtenu aux environs de 15° contient une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd rapidement à l'étuve et plus lentement sous la cloche à acide sulfurique. Un contact prolongé dans l'eau mère qui lui a donné naissance le transforme en chromate acide de bismuthyle. Cette décomposition ne se manifeste pas toujours sous la forme du dépôt rouge vif dont j'ai déjà parlé; elle peut s'effectuer également de façon moins apparente; le sel prend alors une teinte jaune orange, ne cède plus d'acide chromique à l'eau bouillante et répond encore à la formule CrO^4HBiO . J'ai remarqué que, si la réaction est effectuée à une température voisine de 30° , les cristaux qui se forment sont beaucoup moins brillants et leur ensemble présente une teinte rougeâtre; dans ces conditions, ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation et répondent à la formule $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{KBiO}$. Le même phénomène de déshydratation se produit également quelquefois, quand le sel hydraté est abandonné dans son eau mère à une température un peu élevée; dans ce cas, la formation du chromate final CrO^4HBiO est un peu retardée, le sel anhydre étant moins facilement décomposé que le sel hydraté. Voici les résultats analytiques (1) fournis par deux échantillons de sel anhydre : le premier a été obtenu avec des solutions portées à 30° et le second, par transformation du sel hydraté.

$\text{CrO}^5.$

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de cc. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,0935	12 ^{cc} ,2	10 ^{cc} ,5
II	0 ^{gr} ,123	15 ^{cc} ,6	10 ^{cc} ,25

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

Bi^2O^5 .

- I. $0^{\text{re}},978$ de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à $0^{\text{re}},4746$ de Bi^2O^5 .
 II. $0^{\text{re}},467$ de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à $0^{\text{re}},22708$ de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{KBiO}$.
CrO^3	41,54	41,27	41,77
Bi^2O^5	48,53	48,62	48,40
K^2O	10,13	10,11	9,83
(par différence).			

Il est probable que les sels obtenus par Preiss et Reymann étaient des mélanges formés principalement de dichromates doubles anhydre et hydraté, contenant une petite quantité de dichromate de bismuthyle et peut-être aussi de chromate acide de bismuthyle; le premier provenant de la faible proportion de chromate alcalin employé et le second résultant de la décompositon partielle des autres sels. Quoi qu'il en soit, le chromate hydraté que j'ai obtenu se présente toujours sous le même aspect, quels que soient le degré de concentration des liqueurs et l'ordre dans lequel elles sont mélangées; leur acidité a seulement pour effet de rendre la formation du chromate acide de bismuthyle plus ou moins rapide.

D'après les auteurs précédents, le dichromate double se forme encore en faisant réagir seulement une molécule de chromate neutre sur plusieurs de nitrate de bismuth. Je ne suis pas parvenu à répéter cette expérience et, fait facile à prévoir, le précipité de dichromate de bismuthyle initial ne tardait pas à se transformer en chromate acide CrO^4HBiO . C'est également ce sel que l'on obtient, avec des proportions suffisantes de chromate alcalin, lorsqu'on opère à une tempé-

rature trop élevée. Aux environs de 40° , le précipité obtenu devient rapidement cristallisé au microscope; lavé à l'eau froide, il retient une quantité de chromate alcalin, à peine suffisante pour colorer l'eau bouillante. Le phénomène est encore le même à l'ébullition, condition réalisée par Lœwe, dans le procédé du dosage du bismuth à l'état de chromate $\text{Bi}^2\text{O}^5\cdot 2\text{CrO}^5$. (Voir sur cette question la 2^e partie de la thèse).

En somme, mes expériences à ce sujet confirment celles de Lœwe, et, la légère divergence des formules étant mise à part, toutes paraissent en opposition avec celles de Preiss et Reymann.

Le dichromate double, qui se prépare facilement avec le chromate jaune de potassium, pris en proportion normale, ne se forme plus lorsqu'on emploie un trop grand excès de sel alcalin. Preiss et Reymann, qui ont les premiers fait cette remarque, ont attribué la formule $(\text{CrO}^4)^5\text{Bi}^2, 4\text{CrO}^4\text{K}^2$ à un précipité amorphe, obtenu à froid, en faisant réagir 9 molécules de chromate neutre sur 2 de nitrate de bismuth.

J'ai obtenu un sel cristallisé en procédant de la façon suivante : une dissolution de 2 grammes de nitrate de bismuth dans 5 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes d'acide nitrique de densité 1,39) est versée avec précaution dans 80 grammes de solution bouillante de chromate jaune de potassium à 1/7; l'ébullition est maintenue modérément pendant une dizaine de minutes; lorsque le précipité dense qui s'est formé est complètement déposé, on le sépare par décantation et on l'essore parfaitement entre deux plaques de plâtre. Il répond à la formule : $(\text{CrO}^4)^5\text{Bi}^2, 3\text{CrO}^4\text{K}^2$. Voici les résultats analytiques obtenus (1) :

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 cc. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,115	15 ^{cc} ,6	10 ^{cc} ,25
II	0 ^{gr} ,0995	14 ^{cc}	10 ^{cc} ,5

Bi^2O^5 .

1^{er}.18 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},4041 de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour (CrO^4) ³ Bi^2 , 5 CrO^4K^2 ou (CrO^4) ³ BiK^3 .
CrO^5	44,15	44,70	44,58
Bi^2O^5	54,24		54,44
K^2O	21,61		20,98

(par différence).

Ce sel est de couleur jaune de chrome foncé ; l'eau froide le décompose rapidement.

C'est encore lui que l'on obtient, lorsque le mélange des liqueurs est effectué inversement ; mais, dans ce cas, il présente toujours au microscope quelques parties non cristallines.

En ajoutant peu à peu une solution concentrée d'acide chromique à une dissolution faiblement acide de nitrate de bismuth, le précipité de dichromate de bismuthyle qui se forme tout d'abord se redissout ensuite dans un excès d'acide chromique. La liqueur obtenue abandonne aussitôt de nombreux cristaux jaunes constituant parfois un réseau serré qui occupe la totalité de la masse. Ce magma, simplement essoré entre deux plaques de plâtre, cède continuellement de l'acide chromique à l'eau froide. En opérant avec des liqueurs d'acidité et de concentration convenables, j'ai obtenu une cristallisation plus lente et des cristaux plus gros, d'un isolement plus facile. Les proportions qui m'ont fourni les meilleurs résultats sont

les suivantes. On dissout, d'une part

2 grammes de nitrate de bismuth dans

6 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes d'acide nitrique de densité 1,39),

et d'autre part

4 grammes d'acide chromique dans

6 grammes de la même liqueur,

puis on mélange les deux solutions dans un cristalliseur abandonné à une température ne dépassant pas 15 à 20°. La durée de la cristallisation est de quelques heures. L'eau mère étant décantée, les cristaux sont pressurés dans le vase avec l'extrémité d'un agitateur, puis lavés avec une solution d'acide chromique à 1/10, et enfin essorés entre deux plaques de plâtre. Portés à l'étuve, ils perdent rapidement leur eau de cristallisation et deviennent rougeâtres. Voici les résultats fournis par l'analyse de ce sel séché à 100 degrés :

CrO⁵.

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de cc. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,1745	25 ^{cc} ,05	10 ^{cc} ,5
II.	0 ^{gr} ,2555	53 ^{cc} ,3	10 ^{cc} ,4
III.	0 ^{gr} ,453	21 ^{cc} ,7	10 ^{cc} ,5

Bi²O⁵.

II. 0^{gr},817 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},430 de Bi²O⁵.

En centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour Cr ² O ³ ·H·BiO
CrO ⁵	45,60	45,35	45,06	45,38
Bi ² O ⁵		52,63		52,58
H ² O de constitution(1) (par différence).		2,02		2,04

(1) J'ai essayé de doser directement cette eau de cristallisation en procédant comme pour le chromate acide, mais je n'ai pu y parvenir. Il se forme toujours, quelles que soient les précautions prises, une petite quantité de sesquioxyde de chrome résultant de la décomposition d'une partie de l'acide chromique rendue libre par la destruction de l'équilibre moléculaire.

En plaçant sous la cloche à acide sulfurique un échantillon taré de ce sel, aussi parfaitement essoré que possible, et en effectuant des pesées successives, à intervalles réguliers de 10 minutes, on observe que les premières pesées accusent une perte de poids sensible, tandis que celle-ci est insignifiante dans les pesées suivantes ; le sel qui, au début, ne change pas d'aspect, devient peu à peu rougeâtre. Par conséquent, les premières pertes peuvent être attribuées au départ de la petite quantité d'eau dont le sel était resté imprégné. Si donc, après avoir taré un échantillon au moment où la balance indique une différence notable entre les diminutions de poids notées, on le porte à l'étuve à 100 degrés, la nouvelle perte qu'il subira sera due au départ de la totalité de l'eau de cristallisation qu'il renfermait. Voici les résultats ainsi obtenus :

H²O.

I. .	0 ^{gr} ,916	du chromate ont éprouvé une perte de 0 ^{gr} ,156
II .	1 ^{gr} ,0995	— — — de 0 ^{gr} ,166
III.	0 ^{gr} ,278	— — — 0 ^{gr} ,041

En centièmes :

I.	II.	III.	Calculé pour Cr ² O ⁷ HBiO, 4H ² O (1).
14,84	15,09	14,74	14,02

D'après ces résultats, le nouveau sel doit être considéré comme un dichromate acide de bismuthyle possédant 4 molécules d'eau de cristallisation.

(1) Le chiffre théorique pour 5 molécules d'eau est : 16,94.

Si, dans la préparation qui précède, on augmente la proportion d'acide chromique de façon à obtenir des liqueurs presque saturées, la cristallisation se trouve retardée et le sel qui se forme contient cinq molécules d'eau de cristallisation. En ajoutant, par exemple, 46 grammes d'acide chromique pur à une dissolution de 3 grammes de nitrate de bismuth dans 10 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes d'acide nitrique de densité 1,59), on obtient une liqueur qui, abandonnée à basse température, donne naissance à des cristaux rouges assez gros répondant à la formule $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{HBiO}_3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (1). Ce sel ne cède pas d'acide chromique à l'eau froide lorsque son contact avec celle-ci n'est pas prolongé.

Lorsqu'on abandonne le dichromate acide de bismuthyle tétrahydraté dans son eau mère, il ne tarde pas à perdre son état cristallisé ; la rapidité de cette transformation croît avec la température et l'acidité des liqueurs. Le sel qui en résulte est jaune orangé, cristallin au microscope et indécomposable par l'eau bouillante ; il répond encore à la formule $\text{CrO}^3\text{HBiO}_3$. Voici les résultats analytiques obtenus (2) :

CrO^3 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,4905	17 ^{cc} ,3	10 ^{cc} ,4
II	0 ^{gr} ,157	14 ^{cc} ,25	10 ^{cc} ,4

(1) La lenteur de la cristallisation ne m'a pas permis d'analyser plus d'un échantillon du sel ainsi préparé ; mais les cristaux sont identiques à ceux que j'ai obtenus d'autre part en faisant réagir directement l'acide chromique en solution très concentrée sur l'oxyde de bismuth et dont j'ai pu déterminer la formule avec certitude.

(2) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 44 et 45.)

Bi^2O^3 .

I. 0^{re},464 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0,5175 de Bi^2O^3 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour CrO^4HBiO .
CrO^3	29,15	29,11	29,35
Bi^2O^3	68,39		68,01
H^2O de constitution (par différence).	2,48		2,64

Il était à prévoir que le chromate CrO^4HBiO , qui se forme finalement en liqueurs acides, devait être soluble, sans décomposition dans l'acide azotique plus ou moins concentré. J'ai, en effet, obtenu une solution nitrique qui abandonne ce sel parfaitement cristallisé. Les proportions sont les suivantes :

Nitrate de bismuth.	7 grammes.
Acide nitrique de densité 1,59	56 —
Eau distillée.	112 —
Acide chromique pur	1 gr. 75

Le nitrate est dissous dans la plus grande partie du mélange d'eau et d'acide, et le sel chromique dans le reste. Les deux solutions sont mélangées exactement dans un cristallisateur, en évitant de toucher la paroi du récipient avec l'agitateur employé.

La cristallisation ne tarde pas à commencer et dure plusieurs jours. On obtient ainsi des petites macles hémisphériques de couleur corail clair, très dures, n'adhérant pas au cristallisateur et conservant toujours leur forme; ces macles sont constituées par des cristaux très serrés, dont on distingue à peine les fines aiguilles qui en garnissent la surface en lui communiquant un reflet argenté. Voici les résultats fournis par l'analyse (1) de ce sel, lavé à l'eau bouillante et séché à 100°.

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11, 15 et 23.)

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,0865	8 ^{cc} ,4	11 ^{cc} ,05
II	0 ^{gr} ,0585	5 ^{cc} ,7	11 ^{cc} ,05
III.	0 ^{gr} ,46	15 ^{cc} ,6	11 ^{cc} ,05

Bi^2O^5 .

I. 0^{gr},501 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},3415 de Bi^2O^5 .

H^2O de constitution.

I. 0^{gr},817 de chromate ont subi une perte de 0^{gr},0165
 II 0^{gr},854 — — — 0^{gr},024

En centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour CrO^4HBiO .
CrO^5	29,31	29,41	29,45	29,35
Bi^2O^5	68,16			68,01
H^2O de constitution. .	2,01	2,87		2,64

La liqueur mère, dans laquelle les macles se sont formées, étant additionnée d'eau, abandonne de nouvelles quantités de sel CrO^4HBiO , soit en petites macles, soit en cristaux isolés rouge brun, très durs et de forme bien définie. Voici les résultats fournis par l'analyse de ces derniers :

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I	0 ^{gr} ,081	6 ^{cc} ,95	9 ^{cc} ,65
II.	0 ^{gr} ,035	5 ^{cc} ,2	10 ^{cc} ,5

Bi^2O^5 .

I. 0^{gr},298 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},20385 de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour CrO^4HBiO .
CrO^5	29,66	29,04	29,35
Bi^2O^5	68,59		18,01
H^2O de constitution (par différence).	1,95		2,64

Mais l'obtention de ces cristaux isolés est incertaine ; en opérant de la façon suivante, leur formation est toujours assurée. On pulvérise une macle, dont on projette quelques particules dans une liqueur ainsi composée :

Nitrate de bismuth	0 gr. 40
Acide nitrique de densité 1,39	20 grammes.
Eau distillée.	150 —
Acide chromique pur	0 gr. 10

La cristallisation se trouve amorcée, et, après quelques jours, il s'est formé de nouvelles macles composées d'un nombre beaucoup plus restreint de cristaux, dont on peut déjà distinguer les facettes. Ces dernières macles sont réduites en petits fragments, avec lesquels on répète la même opération ; on obtient alors des cristaux rouges isolés ou peu groupés qui grossissent lentement.

Lorsque les solutions nitriques, qui servent à préparer le sel mâclé sont trop concentrées ou trop faiblement acides, la cristallisation est très rapide et dure à peine quelques heures. Le sel obtenu est moins rougeâtre ; il adhère au cristallisoir, au fond duquel il se dépose en couche très dure. Voici les résultats fournis par le dosage de l'acide chromique et de l'eau de constitution dans ce sel (1) qui répond toujours à la formule CrO^5HBiO .



Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. 0 ^{gr} ,458	15 ^{cc} ,2	44 ^{cc}

H^2O de constitution.

II. 0^{gr},6925 de chromate ont éprouvé une perte de 0^{gr},0205.

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour CrO^5HBiO
CrO^5	29,17		29,55
H^2O de constitution .		2,96	2,64

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 23.)

De petites macles peuvent encore se former au sein de liqueurs dont je n'ai pas noté la concentration, mais dans lesquelles le dissolvant était uniquement constitué par de l'acide nitrique. Enfin, les autres chromates de bismuth, traités à froid par de l'acide nitrique pur ou étendu, fournissent tous des solutions qui abandonnent le sel CrO^4HBiO à l'un quelconque de ses états cristallins.

La réaction, qui se passe à froid entre une solution faiblement acidulée de nitrate de bismuth et un excès d'acide chromique, pour donner naissance aux dichromates acides de bismuthyle hydratés, a également lieu lorsqu'on opère à la température de l'ébullition ; mais, dans ce cas, le sel obtenu ne contient pas d'eau de cristallisation. Le mode opératoire qui m'a fourni le meilleur résultat est le suivant : on place dans une capsule :

10 grammes d'acide chromique pur,

5 ou 6 grammes d'eau distillée, et l'on porte à l'ébullition ; lorsque celle-ci est atteinte, on ajoute rapidement au contenu de la capsule une solution de

4 grammes de nitrate de bismuth dans

6 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes d'acide nitrique de densité 1,39).

Le mélange, remué avec un agitateur, est maintenu à l'ébullition pendant quelques secondes, puis versé dans un cristalliseur entouré d'eau chaude. La cristallisation s'effectue très rapidement ; lorsque la liqueur est refroidie, on décante l'eau mère qui surnage et on lave les cristaux par décantation à l'acide chromique au $1/5$ d'abord, puis à $1/10$, et finalement à l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée. Le sel est ensuite séché sur une plaque de plâtre, puis placé sous la

cloche à acide sulfurique où il reste inaltéré après complète dessiccation; cette dernière peut également être terminée à l'étuve en réglant graduellement la température de 50 à 100". Voici les résultats fournis par l'analyse (1) :

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,5005	42 ^{cc} ,6	40 ^{cc} ,4
II	0 ^{gr} ,4505	21 ^{cc} ,45	40 ^{cc} ,4

Bi^2O^5 .

I 1^{er},057 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},5498 de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $\text{Cr}^2\text{O}^7 \text{ II BiO}$.
CrO^5	45,47	45,71	45,58
Bi^2O^5	52,01		52,58
H^2O de constitution (par différence).	2,52		2,04

Ce dichromate acide de bismuthyle anhydre est constitué par de petites aiguilles rouge corail douées de reflets soyeux. Il est décomposé par l'eau chaude, qui lui enlève de l'acide chromique; l'eau froide le décompose également à la longue.

Quand la réaction précédente est effectuée en présence d'une quantité suffisante de dichromate de potassium, il se forme le tri ou le tétrachromate double de bismuthyle et de potassium.

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai indiqués précédemment. (V. p. 11 et 15.)

En portant rapidement à l'ébullition un mélange de :

Dichromate de potassium pulvérisé. . . 1 gr. 50
 Acide chromique pur. 10 gr.
 Eau distillée. 6 gr.

et en y ajoutant, à ce moment, une dissolution de :

4 grammes de nitrate de bismuth dans

6 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes d'acide nitrique de densité 1,59), on obtiendra, par refroidissement, le trichromate double en versant le mélange sitôt effectué dans un cristalliseur entouré d'eau chaude; au contraire, si l'on maintient l'ébullition, en remuant la masse jusqu'à ce qu'on y constate la formation des premiers cristaux, ceux qui se déposeront ensuite constitueront le tétrachromate double.

Pour isoler le trichromate, on décante l'eau mère et on lave les cristaux avec une solution d'acide chromique à 1/6, puis on les sèche aussi parfaitement que possible sur une plaque de plâtre. La dessiccation peut être terminée, soit sous la cloche à acide sulfurique, soit à l'étuve où le sel reste inaltéré. Voici les résultats fournis par l'analyse(1).

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,5005	48 ^{cc} ,15	10 ^{cc} ,55
II	0 ^{gr} ,071	11 ^{cc} ,55	10 ^{cc} ,55

$\text{Bi}^2(\text{O})^5$.

I. 0^{gr},615 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},24433 de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $\text{Cr}^5\text{O}^{10}\text{KBiO}$.
CrO^5	51,64	51,52	51,85
Bi^2O^5	39,85		40,04
K^2O (par différence). . .	8,51		8,15

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai indiqués précédemment: (V. p. 11 et 15.)

Le trichromate double se présente en cristaux relativement gros, d'une couleur corail tirant sur le vermillon et doués de reflets brillants; il colore sensiblement l'eau froide en lui cédant une partie de son acide chromique; mais sa forme cristalline n'est altérée qu'après un contact un peu prolongé dans ce liquide.

Pour isoler les cristaux de tétrachromate, on se borne à les essorer aussi parfaitement que possible entre deux plaques de plâtre, après avoir décanté la liqueur encore chaude, dans laquelle ils se sont formés. Ils peuvent être portés à l'étuve à une température de 100^0 sans se décomposer. Voici les résultats fournis par l'analyse du sel séché à 100^0 :

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,439	25 ^{cc} ,45	10 ^{cc} ,55
II	0 ^{gr} ,435	24 ^{cc} ,80	10 ^{cc} ,55

Bi^2O^5 .

- I. 0^{gr},986 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},33526 de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $\text{Cr}^4\text{O}^{15}\text{K Bi O}$.
CrO^5	59,01	59,21	58,93
Bi^2O^5	54		54,14
K^2O (<i>par différence</i>).	6,90		6,93

Ce sel est constitué par de petits cristaux rouge brunâtre, doués de reflets très brillants. L'eau froide le décompose instantanément. Il est inaltérable dans l'air sec; l'air humide le décompose rapidement en acide chromique et trichromate double.

Si on l'abandonne sur une plaque de plâtre, l'acide chromique mis en liberté se trouve absorbé et, au bout de 24 heures environ, il ne reste plus qu'un résidu dont la couleur et la teneur en acide chromique correspondent à celles du trichromate double:

En chauffant leur dichromate double avec une solution concentrée d'acide chromique, Preiss et Reymann ont obtenu un sel décomposable par l'eau froide et formé de petits cristaux rouge foncé très brillants; ils lui attribuèrent la formule : $2\text{Cr}^2\text{O}^7\text{BiOH}$, $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, H^2O , qui se confond en somme avec celle du trichromate double hydraté. Mais, d'autre part, les caractères physiques du sel décrit par ces auteurs correspondent à ceux du tétrachromate double.

J'ai répété cette expérience, avec le dichromate double hydraté, en employant des solutions chromiques de concentrations diverses et en opérant à la température de l'ébullition. L'acide chromique à $1/3$ ne me fournit que le chromate acide de bismuthyle CrO^4HBiO ; avec l'acide chromique à $1/2$, j'ai obtenu des cristaux rouge foncé, très brillants, qui étaient totalement détruits par l'eau froide. Le dosage de l'acide chromique effectué sur deux échantillons différents accusait des teneurs de 58,74 et 59 pour 100, qui se rapportent exactement au tétrachromate double.

Les ouvrages dans lesquels les travaux de Preiss et Reymann sont reproduits n'indiquent ni la concentration de l'acide chromique dont les auteurs se sont servis, ni la température à laquelle ils ont opéré. Les résultats que j'ai obtenus me permettent de supposer que le sel analysé par eux était du tétrachromate double impur ou altéré.

Muir attribue la formule $\text{Bi}^2\text{O}^5, 4\text{CrO}^5, \text{H}^2\text{O}$ à un sel obtenu en traitant le chromate $\text{BiO}^3, \text{CrO}^5$ par une petite quantité d'acide nitrique concentré et bouillant; il se formait ainsi des cristaux rouge rubis (1) qui étaient séparés par décantation,

(1) Cette nuance, indiquée par Muir, est assez exacte si l'on considère le sel à l'état humide; mais la dessiccation lui fait prendre une teinte plus foncée.

séchés à 100°, puis lavés à l'eau bouillante à plusieurs reprises, et enfin de nouveau séchés à 100°.

Ce mode opératoire devait nécessairement fournir un produit impur. La dessiccation qui précédait les lavages avait pour but de chasser l'excès d'acide nitrique; Muir croyait en effet, à tort, que cet acide étendu décomposait le tétrachromate en un sel de formule $5\text{Bi}^3\text{O}^3, 7\text{CrO}^3$, et cette décomposition se serait produite, d'après lui, dès les premiers lavages, si le sel avait encore été imprégné d'acide. Mais cette dessiccation avait pour résultat de mêler au chromate le nitrate de bismuth provenant de la réaction, et il était ensuite impossible de s'en débarrasser totalement par les lavages. En outre, ces derniers, effectués à l'eau bouillante, offraient l'inconvénient de décomposer partiellement le tétrachromate; il était préférable d'employer l'eau froide.

J'ai modifié cette préparation de la façon suivante. Le chromate neutre de bismuthyle $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$ est projeté dans une petite quantité d'acide azotique bouillant qui le dissout, et une ébullition modérée est maintenue jusqu'à ce que la cristallisation soit assez avancée. La liqueur, encore chaude, est décantée; les cristaux sont lavés avec quelques gouttes d'acide nitrique, puis avec une solution d'acide chromique, d'abord à 1/2, ensuite à 1/10 et finalement à l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée. Le sel est séché sur une couche de papier à filtrer, puis placé sous la cloche à acide sulfurique; il peut également être desséché à l'étuve en y élevant graduellement la température jusqu'à 100°. Voici les résultats fournis par l'analyse (1).

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,504	44 ^{cc} ,2	10 ^{cc} ,5
II . . .	0 ^{gr} ,073	9 ^{cc} ,65	9 ^{cc} ,85

Bi^2O^5 .

I. 0^{gr},143 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},07778 de Bi^2O^5 .

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

	En centièmes :		Calculé pour $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}^{13}(\text{BiO})^2$.
	I.	II.	
CrO^5	46,19	46,64	46,52
Bi^2O^5	54,39		53,68

Ce sel peut être porté à l'étuve à une température de 200°, sans subir de modifications; il ne contient donc pas d'eau de cristallisation.

Tous les autres chromates de bismuth, traités de même, ont fourni des cristaux rouges identiques, possédant une teneur, en acide voisine de 46 pour 100 et n'étant pas décomposés par l'eau froide. D'une façon plus générale, le tétrachromate prend naissance quand l'acide chromique réagit sur le nitrate de bismuth en présence d'acide nitrique concentré et bouillant. Voici le mode opératoire qui m'a donné le meilleur résultat : on chauffe une dissolution de

3 grammes de nitrate de bismuth dans

10 grammes d'acide nitrique de densité 1,39.

Lorsque le mélange atteint l'ébullition, on y ajoute :

1 gramme d'acide chromique grossièrement pulvérisé.

La solution effectuée, on place la capsule au bain-marie bouillant, où la liqueur est abandonnée à la cristallisation; celle-ci ne tarde pas à se produire et dure quelques minutes. La préparation est terminée comme précédemment. Voici les résultats fournis par l'analyse (1) :

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,124	18 ^{cc} ,9	44 ^{cc}
II . . .	0 ^{gr} ,0845	42 ^{cc} ,25	10 ^{cc} ,5

Bi^2O^5 .

I. 0^{gr},462 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},24853 de Bi^2O^5 .

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 41 et 45.)

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}^{12}(\text{BiO})^3$
CrO^3	46,22	46,05	46,32
$\text{Bi}^{\text{III}}\text{O}^3$	55,79		55,68

La liqueur qui, à basse température, abandonne le $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}^7\text{HBiO}$, $4\text{H}^2\text{O}$ à la cristallisation, donne naissance à un autre composé de formule $\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}^{10}(\text{BiO})^3$, H^2O , lorsque la température ambiante est trop élevée. On chauffe vers 50° , dans un cristalliseur placé au bain-marie, une dissolution de :

4 grammes de nitrate de bismuth dans

6 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes d'acide nitrique de densité 1,39) ;

puis on y ajoute une solution de :

3 gr. 60 d'acide chromique pur dans

6 grammes de la même eau nitrique.

On remue le mélange jusqu'à redissolution complète du précipité initial de $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}^7(\text{BiO})^3$, en évitant de toucher la paroi du vase. On maintient la température et l'on abandonne le liquide à la cristallisation, qui est très rapide (1). Les cristaux sont isolés par décantation et lavés avec une solution d'acide chromique à 1/6, puis à 1/10, et finalement à l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée. Le sel est ensuite fortement exprimé, à plusieurs reprises, entre deux plaques de plâtre, puis tassé dans un petit flacon qui doit être complètement rempli et hermétiquement fermé. Porté à l'étuve, il y perd son eau de cristallisation très rapidement. Voici les résultats fournis par l'analyse (2) de ce sel anhydre, séché à 100° :

(1) La durée de cette cristallisation ne doit pas dépasser $1/4$ d'heure environ, car le sel formé se décomposerait pour donner le CrO^4HBiO .

(2) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai indiqués précédemment. (V. p. 44 et 45.)

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . .	0 ^{gr} ,105	13 ^{cc}	10 ^{cc} ,4
I . .	0 ^{gr} ,129	15 ^{cc} ,9	10 ^{cc} ,5

Bi^3O^5 .

I. 0^{gr},415 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},25032 de Bi^3O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $\text{Cr}^3\text{O}^{10}(\text{BiO})^2$
CrO^5	59,71	59,15	59,29
Bi^3O^5	60,61		60,71

Le dosage de l'eau de cristallisation a été effectué par le procédé déjà employé pour le dichromate acide de bismuthyle hydraté, sauf pour l'échantillon III qui a été porté directement à l'étuve après un simple essorage entre deux plaques de plâtre.

H^2O de cristallisation.

I.	0 ^{gr} ,588	de chromate ont éprouvé une perte de	0 ^{gr} ,017
I	1 ^{gr} ,393	—	—
III	0 ^{gr} ,642	—	—

En centièmes :

I.	II.	III.	Calculé pour $\text{Cr}^3\text{O}^{10}(\text{BiO})^2, \text{H}^2\text{O}$.
2,89	2,51	3,11	2,50

Ce sel se présente en cristaux efflorescents assez durs, d'un jaune orangé vif, doués de reflets dorés et rougeâtres; il est décomposé rapidement par l'eau bouillante et n'est pas altéré par un court séjour dans l'eau froide.

La transformation du dichromate neutre de bismuthyle $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$ en chromate acide CrO^4HBiO , lorsqu'il est abandonné dans son eau mère, donne lieu quelquefois à la production passagère du chromate neutre de bismuth, de formule $(\text{CrO}^4)^5\text{Bi}^2, 5^{1/2}\text{H}^2\text{O}$: dans le sel initial amorphe, prennent naissance de belles aiguilles jaunes, groupées en houppes soyeuses douées de reflets rougeâtres. Ces cristaux ne tardent pas à s'altérer ; il se forme à leur surface une quantité de petites macles, caractéristiques du chromate acide de bismuthyle. Lorsque la transformation est complète, le sel final est stable dans l'eau bouillante, et sa teneur en acide correspond à celle du chromate CrO^4HBiO . Le plus souvent, la décomposition des cristaux jaunes se produit avant la totale disparition du précipité initial, de telle sorte que trois composés différents se trouvent en présence. J'ai cherché à déterminer les conditions nécessaires à la formation de ce nouveau chromate ; les résultats en seront indiqués plus loin. Le mode opératoire suivant me paraît être le meilleur : on dissout, d'une part,

3 grammes de nitrate de bismuth dans
6 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes
d'acide nitrique, de densité 1,39) ;

Et, d'autre part,

60 centigrammes d'acide chromique pur dans
2 grammes d'eau distillée.

On verse la deuxième solution dans la première, en promenant pendant une minute environ un agitateur dans toutes les parties de la masse que l'on abandonne ensuite à une température ne dépassant pas 45°. La durée de la cristallisation varie ainsi de 15 à 50 minutes ; elle est beaucoup plus longue lorsque le mélange n'a pas été remué au début, et alors les cristaux de sel neutre se décomposent partiellement avant la disparition totale du dichromate de bismuthyle.

Au contraire, la cristallisation est trop rapide lorsque l'agitation du début a été prolongée. Il en résulte alors un assemblage de petits cristaux, d'une séparation difficile.

Cette opération terminée, l'eau mère est décantée ; les cristaux sont essorés dans le vase avec l'extrémité d'un agitateur,

puis exprimés fortement entre deux plaques de plâtre; le conglomérat obtenu est jeté dans une capsule contenant 1 ou 2 grammes d'eau distillée, qui se trouve aussitôt absorbée. Le sel est de nouveau rapidement exprimé, puis divisé dans un verre de montre, exprimé encore une fois et, finalement, placé sous la cloche à acide sulfurique, où il reste inaltéré. Porté à l'étuve, il commence à perdre de son poids à une température voisine de 70° ; cette perte n'est complète que vers 150° . Aux environs de 200° , le sel commence à se décomposer; il devient très noir à 250° . Voici les résultats fournis par l'analyse (1) de ce chromate. Les échantillons I, II et III ont été séchés entre 110° et 120° et n'ont par conséquent pas perdu la totalité de leur eau de cristallisation. Les échantillons IV et V, qui ont été séchés à une température inférieure à 70° , la possèdent intégralement.

CrO³.

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,0955	11 ^{cc} ,7	10 ^{cc} ,9
II . . .	0 ^{gr} ,1155	14 ^{cc} ,5	10 ^{cc} ,9
IV . . .	0 ^{gr} ,117	12 ^{cc} ,2	9 ^{cc} ,65
V . . .	0 ^{gr} ,129	15 ^{cc} ,55	9 ^{cc} ,65

Bi²O³.

III. 0^{gr},280 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},16807 de Bi²O³.

En centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour (CrO ⁴) ³ Bi ² , 1/2 H ² O	IV.	V.	Calculé pour (CrO ⁴) ³ Bi ² , 5 1/2 H ² O.
CrO ³	38,29	38,42		38,85	36,04	35,77	36,29
Bi ² O ³			60,03	60			

L'eau de cristallisation a été dosée en portant à l'étuve le sel, préalablement séché par un séjour prolongé sous la cloche à acide sulfurique. Les échantillons I, II et III ont été chauffés entre 110 et 120° et les échantillons VI et VII à 150° . Enfin

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai indiqués précédemment. (V. p. 11 et 15.)

les échantillons VIII et IX ont été séchés à 75°, puis tarés et portés à l'étuve entre 110 et 120°.

H²O de cristallisation.

I.	0 ^{gr} ,246	de chromate	ont subi une	perte de	0 ^{gr} ,015
II.	0 ^{gr} ,4405	—	—	—	0 ^{gr} ,0275
III.	0 ^{gr} ,608	—	—	—	0 ^{gr} ,043
VI.	0 ^{gr} ,227	—	—	—	0 ^{gr} ,018
VII.	0 ^{gr} ,444	—	—	—	0 ^{gr} ,034
VIII.	0 ^{gr} ,323	—	—	—	0 ^{gr} ,015
IX.	0 ^{gr} ,618	—	—	—	0 ^{gr} ,027

En centièmes :

I.	II.	III.	Calculé pour 3 moléc.	VI.	VII.	Calculé pour 3 1/2 moléc.	VIII.	IX.	Calculé pour les 2 ^e et 3 ^e moléc.
6,09	6,24	7,07	6,59	7,92	7,65	7,61	4,64	4,44	4,39

Ce chromate neutre de bismuth contient donc $3\frac{1}{2}$ molécules d'eau de cristallisation; la première se dissocie entre 70 et 75° et, aux environs de 150°, il ne reste plus qu'une demi-molécule partant vers 150°.

Ce sel est décomposé par l'eau froide, à laquelle il cède facilement une partie de son acide. Les solutions même étendues d'acide chromique le décomposent instantanément, en donnant d'abord un chromate dont l'aspect physique et le pourcentage en acide correspondent à ceux du dichromate acide de bismuthyle tétrahydraté; celui-ci se décompose ensuite en $\text{CrO}^{\text{I}}\text{HBiO}$. Enfin, les cristaux de chromate neutre de bismuth sont rapidement détruits par la présence de la faible quantité d'acide nitrique qui les imprègne, lorsqu'ils ont été simplement essorés au sortir de la liqueur mère; aussi un léger lavage est-il nécessaire pour assurer leur conservation, malgré la perte évidente d'acide chromique qui en résulte. Abandonnés à l'air, ils absorbent l'humidité et se décomposent.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'ACTION DES SOLUTIONS D'ACIDE CHROMIQUE ET DES CHROMATES DE POTASSIUM SUR L'OXYDE DE BISMUTH

W. Schmid (1) a, le premier, étudié la réaction qui se passe à l'ébullition entre l'oxyde de bismuth récemment précipité et un excès de solution d'acide chromique. Il attribua la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$ au précipité jaune orangé obtenu dans ces conditions. Lors de mes premières recherches, j'avais également assigné la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$, à un composé analogue obtenu en faisant réagir à l'ébullition, pendant cinq minutes, une solution d'acide chromique à 1/10 sur l'oxyde de bismuth récent. J'ai repris cette préparation en expérimentant avec des oxydes de bismuth obtenus par différents procédés (2): oxyde hydraté du Codex, oxyde hydraté de M. P. Thibaut et oxyde anhydre cristallisé. Tous, traités d'une façon identique, ont fourni les mêmes résultats.

L'oxyde est mêlé à un excès d'acide chromique, en solution à 1/10, et le mélange, porté à l'ébullition pendant 5 minutes; on a soin de le remuer constamment, afin d'éviter les projections. Au bout de ce temps, le liquide est décanté puis remplacé par une certaine quantité d'eau; après une nouvelle ébullition de quelques minutes, le précipité est jeté sur un filtre puis lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que le filtrat ne se

(1) Contribution à l'étude des chromates de plomb, de zinc, de cadmium et de bismuth. (Thèse présentée à la Faculté de Philosophie. Erlangen, 1891-1892.)

(2) Contribution à l'étude des composés du bismuth inscrits au supplément du Codex. P. THIBAUT, Thèse pour l'obtention du titre de Docteur en pharmacie. Paris, 1901-1902. M. P. Thibaut, ayant en effet obtenu dans la préparation du dermatol des résultats différents suivant la nature de l'oxyde employé, on pouvait attribuer à la même cause la divergence qui existait entre la formule de Schmid et la mienne.

trouble plus par addition de nitrate d'argent. Voici les résultats fournis par l'analyse (1) de ce sel séché à 100° :

CrO^3 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,150	15 ^{cc} ,9	10 ^{cc} ,5
II . . .	0 ^{gr} ,1465	15 ^{cc} ,5	10 ^{cc} ,5
III . . .	0 ^{gr} ,1215	11 ^{cc} ,3	10 ^{cc} ,5

Bi^2O^3 .

- I. 0^{gr},375 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},25479 de Bi^2O^3 .

H^2O de constitution.

- II. 0^{gr},660 de chromate ont subi une perte de 0^{gr},0165.

En centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour CrO^3HBiO .
CrO^3	29,44	29,27	29,54	29,55
Bi^2O^3	67,94			68,01
H^2O (de constitution).		2,50		2,64

L'échantillon I a été obtenu avec l'oxyde de M. Thibaut.

—	II	—	du Codex.
—	III	—	cristallisé.

Si la réaction se passe à froid, la combinaison exige plusieurs jours, mais le chromate obtenu reste le même. Voici les résultats fournis par le dosage de l'acide chromique dans deux échantillons préparés dans ces conditions :

CrO^3 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,130	11 ^{cc} ,95	10 ^{cc} ,5
II . . .	0 ^{gr} ,1345	12 ^{cc} ,4	10 ^{cc} ,5

En centièmes :

I.	II.	Calculé pour CrO^3HBiO .
29,20	29,29	29,55

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11, 15 et 23.)

L'échantillon I a été préparé avec l'oxyde cristallisé.
 — II — de M. Thibaut.

Ainsi, le chromate de Schmid et celui auquel j'avais attribué 2 molécules d'eau de cristallisation paraissent devoir être confondus avec le chromate acide de bismuthyle, dont ils possèdent, en outre, tous les caractères.

L'oxyde de bismuth cristallisé, insoluble dans les liqueurs chromiques étendues, se dissout au contraire dans les solutions concentrées. Lorsqu'on délaye un excès d'oxyde récent (0,50 environ provenant du traitement de 1 gramme de nitrate par un excès de potasse caustique) dans 20 grammes de solution d'acide chromique à 1/2, on obtient une liqueur qui, décantée, abandonne rapidement à basse température des cristaux répondant à la formule $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{HBiO}_3, 4\text{H}^2\text{O}$. La cristallisation est plus abondante, si le mélange des deux corps est effectué à une température de 50 à 55°; dans ce cas, la solubilité de l'oxyde est en effet plus grande et, les cristaux se formant après complet refroidissement, leur composition n'est pas modifiée. Voici les résultats fournis par l'analyse(1) de ce chromate séché à 100°.

CrO^3 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,211	30 ^{cc} ,4	10 ^{cc} ,5
II . . .	0 ^{gr} ,120	17 ^{cc} ,1	10 ^{cc} ,4
III. . .	0 ^{gr} ,112	15 ^{cc} ,8	10 ^{cc} ,5

Bi^2O^3 .

II. 1^{re},064 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},55787 de Bi^2O^3 .

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 41, 45 et 53.)

H²O de cristallisation.

III. 1^{er},080 ont subi une perte de 0^{es},152.

En centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour Cr ² O ⁷ HBiO. ₃	Calculé pour Cr ² O ⁷ II BiO. ₄ H ²
CrO ³	45,77	45,70	44,82	45,58	
Bi ² O ³		52,45		52,58	
H ² O de constitution (par différence)		1,87		2,04	
H ² O de cristallisation.			14,07		14,02

Abandonné trop longtemps dans son eau de cristallisation le dichromate acide de bismuthyle hydraté se décompose, comme celui qui est obtenu avec la solution nitrique de bismuth, pour donner également le chromate acide de bismuthyle. Cette décomposition est quelquefois très longue à se produire, surtout si la température n'est pas élevée, mais il suffit de désagréger les cristaux pour la provoquer rapidement.

Si la solution d'acide chromique, qui sert à dissoudre l'oxyde de bismuth dans la préparation précédente, est encore plus concentrée, la cristallisation tarde beaucoup à se produire et fournit un sel qui contient 5 molécules d'eau. Le nouveau composé peut être préparé de la façon suivante :

On dissout, à l'aide d'une douce chaleur, 20 grammes d'acide chromique pur dans 10 grammes d'eau distillée, et on verse cette solution sur l'oxyde de bismuth cristallisé, récemment préparé avec 4 grammes de nitrate ; la liqueur obtenue est ensuite abandonnée à une température modérée.

Après plusieurs semaines (1), il se forme des cristaux assez gros, qui augmentent pendant plusieurs jours. On décante

(1) Lorsque la cristallisation est amorcée avec le sel provenant d'une opération précédente, sa durée est beaucoup plus courte, et demande seulement quelques jours.

alors la liqueur et on lave le sel avec une solution d'acide chromique à 1/5, puis à 1/10, finalement à l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée. On sèche à l'air sur une couche de papier à filtrer. Porté à l'étuve, ce sel perd rapidement son eau de cristallisation. Voici les résultats analytiques (1) obtenus avec le sel anhydre séché à 100° :

CrO⁵.

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,10	14 ^{cc} ,2	10 ^{cc} ,35
II . . .	0 ^{gr} ,119	16 ^{cc} ,8	10 ^{cc} ,55

Bi²O⁵.

I. 0^{gr},529 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},27804 de Bi²O⁵.

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour Cr ² O ⁷ HBiO ₄ .
CrO ⁵	45,76	45,50	45,58
Bi ² O ⁵	52,55		52,58
H ² O.de constitution	1,69		2,04
(par différence)			

L'eau de cristallisation a été dosée sur le sel préalablement séché par un court séjour sous la cloche à acide sulfurique et porté à 100°.

H²O de cristallisation.

III . . .	0 ^{gr} ,404	de chromate ont subi une perte de 0 ^{gr} ,066.
IV . . .	0 ^{gr} ,501	— — — 0 ^{gr} ,049.
V. . . .	0 ^{gr} ,450	— — — 0 ^{gr} ,0705

En centièmes :

III.	IV.	V.	Calculé pour Cr ² O ⁷ HBiO ₄ ,5H ² O.
16,35	16,27	16,59	16,94

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

Malgré ses cinq molécules d'eau de cristallisation, ce chromate est plus stable que le sel tétrahydraté; il est beaucoup moins rapidement décomposé par l'eau froide et ne paraît pas s'effleurir à l'air.

Lorsque l'acide chromique concentré réagit sur l'oxyde de bismuth, à la température de l'ébullition, le sel obtenu est encore le dichromate acide de bismuthyle, mais anhydre. Pour l'obtenir, on porte à l'ébullition 15 à 20 grammes d'acide chromique à 1/2, et on y ajoute 0 gr. 50 environ d'oxyde cristallisé récemment préparé et délayé dans un peu d'eau; la dissolution est presque instantanée. On maintient la température quelques secondes, en remuant le mélange, puis on verse la liqueur dans un cristalliseur entouré d'eau chaude. On sépare les cristaux, par décantation, avant complet refroidissement et on termine, comme je l'ai précédemment indiqué (voir page 58). Voici les résultats fournis par l'analyse (1) du sel ainsi préparé :

CrO^5

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c. c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c. c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c. c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,0595	8 ^{cc} ,4	10 ^{cc} ,55
II . . .	0 ^{gr} ,087	12 ^{cc} ,5	10 ^{cc} ,55

BiO^5

I. 0^{gr},567 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},29681 de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$.
CrO^5	45,50	45,56	45,58
Bi^2O^5	52,54		52,58
H^2O de constitution..	2.16		2.04
(par différence)			

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

W. Schmid (1) a attribué la formule $3\text{Bi}^3\text{O}^5, \text{CrO}^5$, à un composé obtenu en faisant réagir le chromate neutre de potassium sur l'oxyde de bismuth, dans les conditions suivantes : on soumet l'oxyde à une longue ébullition dans une solution concentrée de CrO^4K^2 , puis on fait subir au produit obtenu une série d'ébullitions prolongées avec de l'eau ; le résidu constitue une poudre lourde, de couleur jaune orangé clair. J'ai répété cette expérience avec des solutions diversement concentrées et les différentes sortes d'oxyde de bismuth dont j'ai déjà parlé. Lorsque la durée de la première ébullition avec la solution de chromate alcalin ne dépasse pas deux heures, le produit finalement obtenu n'est pas homogène, quelle que soit la concentration de la liqueur. Avec une solution à $1/5$ environ, et une ébullition maintenue pendant trois heures, j'ai obtenu un précipité dont le traitement ultérieur à l'eau bouillante exigeait une heure au minimum ; il restait finalement une poudre de couleur jaune citron, cristallisée au microscope et ne cédant pas trace d'acide chromique à l'eau bouillante. Ce nouveau chromate répond à la formule $5\text{Bi}^3\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$, déjà assignée par Lœwe à un produit analogue préparé dans des conditions quelque peu différentes. Il en est de même lorsqu'on remplace le chromate jaune par une solution de dichromate à $1/8$ environ ; dans ce cas la durée du premier traitement peut être réduite de moitié. Les résultats analytiques (2) sont les suivants :

CrO^5 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	$0^{\text{gr}}, 564$	$14^{\text{cc}}, 5$	$10^{\text{cc}}, 4$
II . . .	$0^{\text{gr}}, 2785$	$10^{\text{cc}}, 7$	$10^{\text{cc}}, 4$
III. . .	$0^{\text{gr}}, 407$	$16^{\text{cc}}, 4$	$10^{\text{cc}}, 5$

(1) Contribution à l'étude des chromates de plomb, de zinc, de cadmium et de bismuth. (Thèse présentée à la Faculté de philosophie. Erlangen, 1891-1892.)

(2) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

Bi^2O^3

1. 0^{re},125 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{re},10907 de Bi^2O^3 .

En centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour $3\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$.
CrO^3 . . .	12,60	12,52	12,80	12,57
Bi^2O^3 . . .	87,25			87,43

L'échantillon I a été obtenu avec l'oxyde du Codex et le CrO^4K^2 .

L'échantillon II — de M. Thibaut et le CrO^4K^2 .

L'échantillon III — anhydre $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$.

Ces résultats, en contradiction avec ceux de Schmid me permettent de penser que le sel obtenu par lui n'était pas défini, d'autant plus que la formation du chromate $3\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$ est d'ordre général. Elle a lieu, ainsi que nous le verrons, chaque fois qu'un chromate décomposable par l'eau est soumis à une ébullition prolongée. Par conséquent, même au seul point de vue théorique, l'existence du sel de Schmid paraît peu probable. Quant au précipité qui se forme dans la réaction initiale du chromate alcalin sur l'oxyde de bismuth, les analyses que j'ai faites, dans le but d'en déterminer la formule, ne m'ont pas fourni de résultats constants.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE, DE L'EAU ET DE LA POTASSE SUR LES CHROMATES DE BISMUTH

Action de l'acide nitrique concentré. — J'ai précédemment indiqué le résultat de l'action de cet acide sur les chromates de bismuth : à l'ébullition, tous donnent le tétrachromate de bismuthyle (voir page 44); à froid, leurs dissolutions abandonnent le chromate acide de bismuthyle dans un laps de temps et sous une forme cristalline qui dépendent de la concentration de l'acide employé (voir page 38).

Action de l'eau acidulée. — Lorsqu'on fait réagir, à l'ébullition, l'eau contenant environ 5 pour 100 d'acide nitrique (de densité 1,39) au minimum, sur un chromate de bismuth, le sel obtenu est encore le chromate acide de bismuthyle; il n'est pas décomposé par l'eau bouillante et sa teneur en acide correspond à celle de ce dernier. Voici les résultats (1) fournis par le dosage de l'acide chromique dans quelques échantillons dont la couleur orangée variait suivant le chromate traité :

CrO ⁵			
	Chromate. traité.	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.
I . .	3 Bi ² O ³ , 2 CrO ⁵ .	0 ^{gr} ,291	28 ^{cc}
II . .	Cr ² O ⁷ (BiO) ² .	0 ^{gr} ,4195	44 ^{cc} ,05
III .	Cr ⁵ O ¹⁰ (BiO) ² , H ² O.	0 ^{gr} ,0915	8 ^{cc} ,95
IV .	Cr ² O ⁷ HBiO.	0 ^{gr} ,156	15 ^{cc} ,2
V . .	Cr ⁴ O ¹³ KBiO.	0 ^{gr} ,2505	22 ^{cc}
VI .	Cr ⁴ O ¹³ (BiO) ² .	0 ^{gr} ,0565	5 ^{cc} ,5
			44 ^{cc} ,05

(1) Ces dosages ont été effectués suivant le procédé que j'ai précédemment indiqué. (V. p. 41.)

En centièmes :

I.	II.	III.	IV.	V.	IV.	Calculé CrO ⁴ HBiO.
29,06	29,37	29,53	29,45	28,94	29,58	29,35

J'ai particulièrement étudié la décomposition des chromates $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^3$ et $\text{Cr}^4\text{O}^{15}(\text{BiO})^2$. Le premier, traité à l'ébullition par l'eau contenant seulement 1 pour 100 d'acide nitrique, donne ainsi que nous le verrons (page 60), le chromate neutre de bismuthyle $\text{CrO}^4(\text{BiO})^3$ et nous savons que, dans les mêmes conditions, c'est le CrO^4HBiO qui se forme, lorsque l'eau employée contient plus de 5 pour 100 d'acide. Par conséquent, lorsqu'on traite à l'ébullition le dichromate de bismuthyle par de l'acide nitrique très étendu, on obtient deux sels différents suivant la plus ou moins grande dilution de la liqueur. C'est ainsi que Muir (1), voulant préparer le chromate neutre de bismuthyle, obtint incidemment un précipité de couleur rouge brique tirant légèrement sur l'orangé, auquel il attribua la formule $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 11\text{CrO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$. D'autre part, en traitant pareillement le tétrachromate de bismuthyle, il obtint un composé d'une légère couleur orangée, auquel il assigna la formule $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 7\text{CrO}^3$.

D'après mes expériences, ce dernier chromate et celui qui répondait à la formule $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 11\text{CrO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$ paraissent devoir être confondus avec le chromate acide de bismuthyle dont la composition centésimale est, en somme, peu différente. A froid, l'action de l'eau additionnée d'acide nitrique est toujours la même, quelle que soit la dilution de la liqueur : c'est encore le CrO^4HBiO qui se forme. Nous avons étudié (page 24) la décomposition du $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$ dans ces conditions. Læwe (2) obtint également le chromate acide de bismuthyle dans les mêmes circonstances, en traitant le sel $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$.

(1) *Journal of the chem. Soc.*, 1877, t. XXXI, p. 25.

(2) Le précipité obtenu par Læwe était une poudre jaune orange, indécouposable par l'eau; il lui avait attribué la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$. *Journal für Prakt. chem.*, 1856, t. LXVII, p. 291.

Lorsque l'eau acidulée réagissant sur les chromates ne contient qu'une très faible proportion d'acide nitrique (1 pour 100 au maximum), le sel obtenu est le chromate neutre de bismuthyle.

Muir (1) a, le premier, préparé ce composé, en faisant bouillir pendant plusieurs heures le chromate $\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$ dans l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique. La couleur jaune du sel initial devient ainsi d'un rouge de plus en plus brillant. Quand la teinte ne varie plus, la liqueur est décantée; le précipité est alors lavé à l'eau bouillante et soumis à l'étuve à une température de 100° .

Avec le dichromate de bismuthyle pur, préparé suivant le procédé que j'ai indiqué, la réaction est beaucoup plus rapide : sa durée n'excède pas une heure, si le mélange a été fréquemment remué. Le mode opératoire est le suivant : on lave par décantation à l'eau froide le dichromate de bismuthyle qui résulte de la précipitation de 2 grammes de nitrate, et on le place dans une capsule contenant 250 centimètres cubes environ d'eau bouillante additionnée de XXV à XXX gouttes d'acide nitrique de densité 1,39. On maintient une ébullition modérée et, au bout de 20 minutes, on décante la liqueur pour la remplacer par une nouvelle quantité d'eau acidulée, préalablement portée à l'ébullition. On recommence une deuxième fois cette opération, après le même laps de temps. On obtient ainsi un sel dense, doué d'une couleur vermillon très vive et dans lequel il est facile de distinguer les parties jaunes non encore transformées. Lorsque sa teinte est homogène, on le lave par décantation à l'eau bouillante, puis on commence à le sécher sur une couche de papier à filtrer et on termine à l'étuve à 100° . Voici les résultats fournis par l'analyse (2) :

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,0855	4 ^{cc} ,4	9 ^{cc} ,7
II . . .	0 ^{gr} ,155	7 ^{cc} ,85	9 ^{cc} ,65
III . . .	0 ^{gr} ,295	17 ^{cc} ,1	11 ^{cc} ,05

(1) *Journal of the chem. soc.*, 1876, t. XXXI (Index) p. 16.

(2) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

Bi^2O^3

- IV. 0^{gr},2995 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},2449 de Bi^2O^3 .
 V. 0^{gr},2275 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},18774 de Bi^2O^3 .

En centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé pour $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$.
CrO^3 . .	17,69	17,50	17,49			17,75
Bi^2O^3 . .				81,70	82,52	82,25

Ce sel n'est pas décomposé par l'eau bouillante; lorsqu'il est sec, sa couleur est beaucoup moins vive.

Le chromate de bismuthyle (1) ne résulte pas seulement de la décomposition du dichromate; il se forme également chaque fois qu'un sel plus acide que ce dernier est traité dans des conditions analogues. La durée de la réaction, généralement assez longue, et la pureté des composés préparés dépendent des chromates employés; mais aucun d'eux ne donne de résultats aussi rapides et aussi parfaits que le dichromate de bismuthyle. Tous les échantillons obtenus offrent une coloration rouge plus ou moins accentuée et sont indécomposables par l'eau bouillante (2). Au microscope, ils se présentent en fines aiguilles, parfois distinctes, mais le plus souvent confuses et réunies en groupes qui affectent la forme du sel primitif; quelques-uns offrent également des parties jaunâtres non transformées. La teneur en acide chromique de tous ces échantillons varie de 16 à 17,5 pour 100.

Enfin, quel que soit le sel avec lequel le chromate neutre de bismuthyle a été préparé, celui-ci se transforme toujours en

(1) Celui que j'ai obtenu et celui de Muir ne me paraissent pas offrir le même aspect. La durée et le terme de leur préparation présentent en effet des différences sensibles qui sont probablement dues à la composition du dichromate de bismuthyle initial. J'ai répété la préparation du $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$ en opérant avec un dichromate précipité sans aucune des précautions que j'ai indiquées; les phénomènes observés furent entièrement conformes à ceux décrits par Muir. Le précipité obtenu était beaucoup moins dense et légèrement gélatineux; les parties jaunes non transformées se distinguaient difficilement et la fin de la réaction ne pouvait guère être appréciée qu'au moment où la teinte de la masse ne paraissait plus varier.

(2) Ces deux caractères suffiraient à identifier le $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$.

chromate acide lorsque l'acidité de la liqueur dans laquelle il s'est formé vient à augmenter. Ainsi, le sel $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$ traité à l'ébullition par l'eau acidulée à 5 pour 100 donne directement le chromate acide CrO^4HBiO et ce dernier est encore obtenu si, après avoir employé l'eau à 1 pour 100, on traite par l'eau à 5 pour 100 le chromate $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$ qui en est résulté

La réaction précédente, qui donne naissance au chromate neutre de bismuthyle, est générale; elle s'applique à tous les chromates d'une teneur plus élevée en acide que le $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$.

Le dichromate double $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{KBiO}, 11\text{H}_2\text{O}$ ne fait pas exception à cette règle; mais, si la réaction est effectuée à basse température, le sel obtenu n'est pas homogène et contient de nombreux cristaux jaunes. En opérant en liqueur moins acide, et à une température ne dépassant pas 80° , le sel qui se forme est uniquement constitué par ceux-ci. Il peut être préparé de la façon suivante :

Le dichromate double, provenant de la précipitation de 2 grammes de nitrate de bismuth, est lavé par décantation, à plusieurs reprises, puis placé dans une capsule avec, environ, 200 c. c. d'eau froide, additionnés de X gouttes d'acide nitrique (de densité 1.59). Le mélange est chauffé modérément; lorsque la température atteint un maximum de 80° , la liqueur est décantée, puis remplacée par une nouvelle quantité d'eau acidulée froide; cette opération étant répétée plusieurs fois, la température est ensuite maintenue au voisinage de 80° jusqu'à ce que le sel, examiné au microscope, présente un aspect homogène parfaitement cristallin. Les changements fréquents d'eau acidulée, au début de la réaction, abrègent beaucoup sa durée qui varie généralement de 1 heure à 1 heure et demie; lorsqu'elle est terminée, le sel est séché à l'étuve à 100° , après

avoir été lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que le filtrat ne se trouble plus par addition de nitrate d'argent. Voici les résultats analytiques (1) obtenus :

CrO^5		
Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 cc. de solution N/10 d'iode.
I. . . . 0 ^{gr} .1585	11 ^{cc} .8	11 ^{cc} .05
II. . . . 0 ^{gr} .166	12 ^{cc} .4	11 ^{cc} .05
III. . . . 0 ^{gr} .207	15 ^{cc} .15	11 ^{cc} .05
IV. . . . 0 ^{gr} .117	8 ^{cc} .7	11 ^{cc} .05
V. . . . 0 ^{gr} .274	17 ^{cc} .6	9 ^{cc} .7
VI. . . . 0 ^{gr} .191	15 ^{cc} .2	10 ^{cc} .25

Bi^3O^5

- I. 0^{gr}.2475 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr}.18527 de Bi^3O^5 .
 VII. 0^{gr}.401 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr}.29771 de Bi^3O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Calculé pour $5\text{Bi}^3\text{O}^5, 7\text{CrO}^5, 6\text{H}^2\text{O}$.
CrO^5	22,47	22,55	22,09	22,44	22,09	22,49		22,40
Bi^3O^5	74,04						74,24	74,15
H^2O								
de constitution	5,49							5,45
(par différence).								

Bien que cette formule soit un peu complexe, elle me paraît s'imposer; il s'agit en effet d'un sel bien cristallisé et très stable, sur lequel l'eau bouillante est sans action et qui peut même être traité à l'ébullition par l'eau contenant 1 pour 100 d'acide nitrique sans donner de $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$. Or les dosages de ses éléments concordent tous et le total de leurs proportions centésimales accuse une perte sensible, que j'ai tout d'abord attribuée à la présence du potassium. L'analyse (2) n'accusant pas

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

(2) Cette recherche fut effectuée de la façon suivante : l'échantillon prélevé fut traité par l'acide sulfurique étendu à 1/4, et la solution obtenue, largement additionnée d'eau, puis soumise à l'action d'un courant d'hydro-

l'existence de ce métal, il faut nécessairement admettre la présence d'une certaine quantité d'eau de constitution, car le sel peut être porté à une température de 250° sans être modifié et ne contient certainement pas d'eau de cristallisation. J'ai essayé de doser directement l'eau de constitution en chauffant le sel au-dessus d'un bec Bunsen, mais je n'ai pu y parvenir, car il commence à se décomposer dès que la perte du poids qu'il subit devient sensible.

Le tri et le tétrachromate doubles, traités dans les mêmes conditions que le dichromate double, ne fournissent pas le sel $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 7\text{CrO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$, mais le chromate neutre de bismuthyle, dont la formation est générale.

Action de l'eau et des solutions étendues d'acide chromique.
On pouvait supposer, *a priori*, que l'action de l'eau sur les sels de bismuth se rapportait uniquement aux phénomènes de dissociation. Les expériences que j'ai faites montrent, au contraire, que les réactions qui se produisent sont dues à des phénomènes de simple décomposition. Prenons par exemple 2 à 5 grammes de chromate neutre de bismuth $(\text{CrO}^4)^3\text{Bi}^3, 5\frac{1}{2}, \text{H}^2\text{O}$ récemment préparé et simplement essoré; plaçons ce sel dans 100 c. c. d'eau environ, et abandonnons le mélange à une température voisine de 10° , en ayant soin de l'agiter de temps en temps. Au bout de 24 heures, si nous dosons l'acide chromique contenu dans 10 c. c. de la liqueur, nous trouvons un titre qui varie selon les expériences entre 0 gr. 55 et 0 gr. 45 par litre. En remplaçant cette solution chromique par une nouvelle quantité d'eau, celle-ci se charge d'une proportion d'acide

gène sulfuré. Dans la liqueur filtrée, le chrome fut précipité à l'état de sesquioxyde par l'ammoniaque et la nouvelle liqueur obtenue après filtration fut évaporée à sec, puis le résidu calciné jusqu'à complète disparition de sulfate d'ammoniaque. Dans le cas où le sel eût contenu du potassium, celui-ci devait rester finalement à l'état de sulfate.

à peu près égale à la première, quelle que soit la durée du contact. Après plusieurs opérations analogues, le sel cède toujours une partie de son acide, mais avec une excessive lenteur, de telle sorte qu'après plusieurs semaines il n'est pas encore entièrement décomposé. Ces phénomènes paraissent jusqu'ici en concordance avec ceux de la dissociation. Mais il faudrait admettre que le sel change de composition au moment où il cesse de perdre facilement son acide chromique. Or, les dosages que j'ai effectués sur des échantillons, prélevés à cet instant, ne se rapportaient à aucun composé défini.

En outre, si nous ajoutons une solution d'acide chromique plus concentrée que celle qui résulte de la dissociation du sel neutre à un échantillon de ce dernier déjà partiellement décomposé, nous devrions provoquer sa régénération. Il n'en est rien. La richesse de la solution d'acide chromique s'accroît au contraire et, après 2 jours de contact, le chromate primitif se trouve complètement décomposé; le précipité qui en résulte présente la composition et tous les caractères du chromate acide de bismuthyle, sel indécomposable par l'eau.

Si nous répétons les mêmes expériences avec un autre composé, le dichromate de bismuthyle par exemple, nous obtiendrons une série de phénomènes analogues aux précédents. Au début de la décomposition, le sel cède assez facilement à l'eau une proportion d'acide voisine de 0 gr. 50 par litre. Mais cette décomposition se ralentit bientôt, à tel point qu'il est presque impossible d'en atteindre le terme. Si l'on met en contact un échantillon du sel non décomposé avec une solution d'acide chromique à 1 pour 100, le titre de celle-ci s'enrichit et, au bout de plusieurs jours, la décomposition est complète; il ne reste plus que du chromate acide de bismuthyle.

En opérant d'une façon analogue, avec du sel préalablement traité par l'eau, le résultat final est le même, mais cette fois, le titre de la solution chromique s'est appauvri.

Tous les autres chromates donnent lieu à des phénomènes semblables; traités par une solution d'acide chromique à 1 pour 100, ils se décomposent avec formation de chromate acide de bismuthyle; si le sel employé est plus riche en acide que

ce dernier, il en cède à la solution ; si, au contraire, il est plus pauvre, il lui en emprunte. Cette réaction est tellement générale, qu'elle s'applique même aux chromates qui ne sont pas décomposés par l'eau (1) (c'est-à-dire à tous ceux dont la teneur en acide est moins élevée que celle du chromate acide de bismuthyle). La durée en est quelquefois très longue et peut se prolonger plusieurs semaines.

Le dichromate acide du bismuthyle hydraté $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$, $4\text{H}^2\text{O}$ suit également la loi générale, mais il présente la particularité suivante : si on le met en contact avec une trop faible quantité d'eau, étant donné qu'il cède facilement une partie de son acide, il arrive un moment où la solution chromique est suffisamment concentrée pour réagir sur le sel et le décomposer en chromate acide de bismuthyle.

Si, au lieu d'opérer à froid, nous employons l'eau chaude, les phénomènes observés seront du même ordre que les précédents, mais ils se produiront beaucoup plus rapidement.

Prenons par exemple le chromate neutre de bismuth et traitons-le, à l'ébullition, par de l'eau fréquemment renouvelée : nous obtenons, après 4 à 5 heures, un composé jaune citron, cristallisé au microscope, ne cédant pas trace d'acide chromique à l'eau bouillante et pouvant être porté à l'incandescence sans se décomposer. Ce sel répond à la formule $3\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$. Avec tous les autres chromates de bismuth décomposables par l'eau, la réaction est la même ; sa durée seule varie suivant le sel employé. Le dichromate de bismuthyle est celui dont la décomposition est la plus lente ; il faut pour arriver à ce résultat, employer une quantité d'eau relativement considérable (1 litre pour 1 gramme de sel par exemple) et la renouveler fréquemment ; on obtient finalement, après 6 à 7 heures d'ébullition, un sel parfaitement défini et cristallisé. Voici les résultats fournis par le dosage de l'acide chromique (2) dans plusieurs échantillons obtenus avec des chromates différents :

(1) Toutefois, le $\text{CrO}^4(\text{BiO})^3$ exige une solution contenant au moins 1,5 pour 100 d'acide chromique.

(2) Ces dosages ont été effectués suivant le procédé que j'ai précédemment indiqué. (V. p. 11.)

CrO³.

Chromate. traité.	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de la solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. Cr ² O ₇ (BiO) ₃	0 ^{gr} ,1255	4 ^{cc} ,9	10 ^{cc} ,5
II. Cr ² O ₇ HBiO ₄ ·4 H ² O	0 ^{gr} ,413	4 ^{cc} ,65	10 ^{cc} ,9
III. (CrO ⁴) ³ Bi ² ,5 ¹ / ₂ H ² O	0 ^{gr} ,151	6 ^{cc} ,3	10 ^{cc} ,9
IV. Cr ² O ₇ KBiO ₄ ·H ² O	0 ^{gr} ,1505	5 ^{cc} ,9	10 ^{cc} ,25

En centièmes :

I	II	III	IV	Calculé pour 3Bi ² O ³ , 2CrO ³
12,40	12,59	12,60	12,75	12,57

C'est à une réaction de ce genre que doit être rapportée la préparation indiquée par Løwe qui, le premier, a obtenu ce sel de la façon suivante : une solution aussi neutre que possible de nitrate de bismuth est versée lentement et en remuant dans un excès de chromate jaune de potassium, en solution suffisamment concentrée. Le précipité qui se forme est ensuite soumis à une ébullition prolongée avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il devienne entièrement floconneux, puis lavé à l'eau bouillante et séché à 100°. En somme, dans cette préparation, le chromate 3Bi²O³, 2CrO³ résulte de la décomposition du sel double (CrO⁴)³Bi², 3CrO⁴K² qui est précipité au début. Le procédé de Løwe donne de bons résultats, à la condition d'être très exactement suivi, mais pour cela, il est nécessaire d'opérer avec des quantités déterminées de réactif. Le *modus faciendi* suivant répond à tous les desiderata :

On dissout

2 grammes de nitrate de bismuth dans :

5 grammes d'eau (contenant par litre 150 grammes d'acide nitrique de densité 1,39).

On verse peu à peu la liqueur obtenue dans :

80 grammes de solution à 1/10 de CrO⁴K²,

en ayant soin de remuer le mélange. Lorsque le précipité qui se forme est déposé, on le lave par décantation avec 200 à 250 centimètres cubes d'eau; on répète plusieurs fois cette opération et on continue ensuite en portant chaque fois le mélange à l'ébullition pendant une dizaine de minutes. Quand le précipité se présente floconneux dans toute sa

masse, on le lave par lixiviation à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus aucun louche par addition de nitrate d'argent ; on le sèche ensuite à 100°. Voici les résultats analytiques (1) obtenus :

CrO^3 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de cc. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,161	6 ^{cc} ,4	10 ^{cc} ,5
II . . .	0 ^{gr} ,104	4 ^{cc}	10 ^{cc} ,25

Bi^2O^3 .

I. 0^{gr},258 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},2244 de Bi^2O^3 .

En centièmes :

	I	II	Calculé pour 3 Bi^2O^3 , 2 CrO^3 .
CrO^3	12,62	12,51	12,57
Bi^2O^3	86,97		87,43

Ce chromate est de couleur jaune citron ; il possède une structure cristalline au microscope. Lorsqu'on effectue sa préparation trop rapidement, en pratiquant les lavages avec des volumes d'eau excessifs (surtout lorsque celle-ci est préalablement portée à l'ébullition), le composé obtenu peut être amorphe, mais néanmoins il est aussi stable et aussi bien défini que le sel cristallisé. Sous l'influence de la chaleur, la couleur de ce chromate se modifie : il devient plus foncé, puis incandescent ; par refroidissement, il reprend sa teinte primitive (2).

(1) Ces dosages ont été effectués suivant le procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

(2) Schmid a également obtenu ce sel en calcinant, pendant une heure, le chromate qu'il croyait être le $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^3$ (en réalité le CrO^4HBiO), avec du nitrate de potasse desséché et en faisant ensuite bouillir le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau. La composition et les caractères du sel obtenu par Schmid répondent suffisamment à ceux du chromate 3 Bi^2O^3 , 2 CrO^3 . Je n'ai pas répété cette expérience, car elle me paraissait sans intérêt au point de vue de mes recherches. Il est d'ailleurs probable que tous les autres chromates de bismuth, traités dans les mêmes conditions, donneraient également le sel 3 Bi^2O^3 , 2 CrO^3 .

Ainsi donc, le dichromate de bismuthyle et les chromates d'une teneur plus élevée en acide donnent le sel $3\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$, lorsqu'on les soumet à une ébullition prolongée, en ayant soin de renouveler les eaux de lavage. Il est très probable que c'est également ce sel que l'on obtiendrait à froid, si les réactions n'étaient pas de si longue durée; en tout cas, les divers dosages d'acide chromique, que j'ai effectués sur des échantillons de chromates dont la décomposition par l'eau était déjà très avancée, indiquaient des teneurs variant entre 14 et 15 pour 100 et, d'autre part, la couleur jaune de ces échantillons se rapprochait de plus en plus de la teinte citron du sel $3\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$.

Si, au lieu de changer les eaux dans lesquelles on soumet les chromates à l'ébullition, on laisse ceux-ci en contact avec la même liqueur, de telle façon que la quantité d'acide chromique dont elle se charge aille sans cesse en augmentant, le sel obtenu est le chromate neutre du bismuthyle. Sa couleur rouge et sa stabilité dans l'eau bouillante peuvent suffire à le caractériser. Néanmoins j'ai dosé l'acide dans un certain nombre d'échantillons obtenus dans ces conditions, et tous en contenaient une proportion variant entre 16,5 et 18 pour 100. Ces composés ne sont pas toujours très purs; pour arriver à ce résultat, il faudrait, pour chaque sel, procéder avec des précautions particulières qui nécessiteraient une mise au point très longue, mais la formation du chromate $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$ est toujours manifeste et presque totale. Seuls, les deux composés $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$ et $(\text{CrO}^4)^2\text{Bi}^2, 3\text{CrO}^4\text{K}^2$ font exception à cette règle. En ce qui concerne ce dernier le fait n'est pas inattendu, puisque la quantité d'acide chromique qu'il est susceptible de mettre en liberté est insuffisante pour transformer en dichromate la totalité du chromate jaune qu'il renferme. J'essaierai plus loin d'interpréter le phénomène en ce qui concerne le premier.

Enfin, si l'on traite, à l'ébullition, un chromate quelconque

par de l'eau contenant au minimum 3 à 5 pour 100 d'acide chromique, on obtient encore le chromate acide de bismuthyle.

Action de la potasse caustique. — Le chromate acide de bismuthyle, ainsi que les sels d'une acidité plus élevée, traités à l'ébullition, par la potasse caustique en excès, donnent tous le même composé basique, répondant à la formule $9\text{Bi}^3\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$. La concentration de l'alcali peut varier dans des limites restreintes, et la température à laquelle il est porté avant de réagir ne semble pas influencer sur le résultat de la réaction. Pour obtenir ce nouveau chromate, le procédé suivant paraît être le plus simple : on chauffe dans une capsule 100 c.c. de potasse caustique à 1/10 avec 1 gramme environ du chromate considéré, récemment préparé. On maintient l'ébullition une dizaine de minutes, en ayant soin de remuer le mélange, puis on lave le précipité à l'eau bouillante d'abord par décantation, ensuite par lixiviation jusqu'à ce que le filtrat ne présente plus trace d'alcalinité. On sèche finalement le sel à l'étuve à 105° . Voici les résultats analytiques obtenus (1).

Cr O ³ .				
	Chromate traité.	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I . .	CrO ⁴ HBiO	0 ^{gr} ,1285	1 ^{cc} ,75	10 ^{cc} ,5
II. .	»	0 ^{gr} ,3405	5 ^{cc}	»
III. .	»	0 ^{gr} ,3515	5 ^{cc} ,5	»
IV. .	Cr ² O ⁷ (BiO) ²	0 ^{gr} ,196	2 ^{cc} ,85	»
V. .	»	0 ^{gr} ,2375	3 ^{cc} ,55	»
VI. .	Cr ⁵ O ¹⁰ (BiO) ² ,H ² O	0 ^{gr} ,153	1 ^{cc} ,8	»
VII. .	»	0 ^{gr} ,115	1 ^{cc} ,6	»
VIII.	Cr ² O ⁷ HBiO	0 ^{gr} ,3135	4 ^{cc} ,6	10 ^{cc} ,4
IX. .	Cr ² O ⁷ HBiO, 4H ² O	0 ^{gr} ,163	2 ^{cc} ,25	10 ^{cc} ,5
X. .	(CrO ⁴) ² Bi ² , 3½H ² O	0 ^{gr} ,234	3 ^{cc} ,5	10 ^{cc} ,9
XI. .	Cr ⁴ O ¹⁵ (BiO) ²	0 ^{gr} ,082	1 ^{cc} ,1	10 ^{cc} ,5
XII. .	»	0 ^{gr} ,09	1 ^{cc} ,3	10 ^{cc} ,5
XIII.	Cr ² O ⁷ KBiO, H ² O	0 ^{gr} ,16	2 ^{cc} ,3	10 ^{cc} ,25
XIV.	Cr ⁴ O ¹⁵ KBiO	0 ^{gr} ,188	2 ^{cc} ,65	10 ^{cc} ,5

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 15.)

Bi^2O^3 .

III. $0^{\text{re}},272$ de chromate ont fourni un poids de Bi O Cl correspondant à $0^{\text{re}},25857$ de Bi^2O^3 .

X. $0^{\text{re}},511$ de chromate ont fourni un poids de Bi O Cl correspondant à $0^{\text{re}},29592$ de Bi^2O^3 .

En centièmes :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
CrO^5	4,32	4,66	4,79	4,61	4,48	4,30	4,42	4,70
Bi^2O^3			94,98					
	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	Calculé pour 9 Bi^2O^3 , 2 CrO^5 .	
CrO^5	4,58	4,57	4,26	4,58	4,67	4,47	4,57	
Bi^2O^3		95,15					95,43	

Ce sel possède une couleur jaune orangé plus ou moins brunâtre; sa teinte et son aspect varient avec les chromates qui ont servi à le préparer. Ceux dont les cristaux sont assez gros, tels que le dichromate acide de bismuthyle, le dichromate double de bismuthyle et de potassium et le chromate neutre de bismuth, donnent des produits d'un très bel aspect; à l'état humide, ils possèdent en effet des reflets soyeux qui s'atténuent par la dessiccation (1).

Le chromate $5\text{Bi}^2\text{O}^5, 7\text{CrO}^5, 6\text{H}^2\text{O}$, traité comme les précé-

(1) C'est à ce composé que doit être rapporté le chromate $3\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$, obtenu par Muir en traitant les sels $3\text{Bi}^2\text{O}^5, 7\text{CrO}^5$ et $5\text{Bi}^2\text{O}^5, 11\text{CrO}^5, 6\text{H}^2\text{O}$ par la potasse caustique. Nous avons vu, en effet, que ces deux corps étaient probablement constitués par du chromate acide de bismuthyle impur. Muir n'a sans doute pas poussé suffisamment loin l'action de la potasse sur ces deux sels et a par suite obtenu un produit incomplètement transformé, dont il n'a d'ailleurs pas indiqué la composition centésimale. Il est douteux que le chromate $3\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$ puisse être obtenu dans les conditions indiquées par Muir, étant donnée la facilité avec laquelle ce corps est décomposé par les liqueurs alcalines.

C'est également à ce chromate que doit être rapporté le sel $53\text{Bi}^2\text{O}^5, 8\text{CrO}^5$ dont j'ai parlé dans ma première thèse; l'excès d'acide chromique que j'avais trouvé dans ce composé amorphe doit être attribué à la faible concentration de la potasse qui se trouvait trop diluée dans le procédé de préparation que j'avais adopté.

dents donne naissance à un composé répondant à la formule $4\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{CrO}^3$. Voici les résultats fournis par l'analyse :

CrO^3 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I. . . .	0 ^{gr} ,385	5 ^{cc} ,6	9 ^{cc} ,7
II. . . .	0 ^{gr} ,594	6 ^{cc} ,7	10 ^{cc} ,9
III. . . .	0 ^{gr} ,5195	4 ^{cc} ,65	9 ^{cc} ,65

Bi^2O^3 .

IV. 0^{gr},355 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},51648 de Bi^2O^3 .

En centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour 4 $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{CrO}^3$.
CrO^3 .	5	5,20	5,05		5,12
Bi^2O^3 .				94,47	94,88

Ce sel, cristallin au microscope, est de couleur jaune brillant.

Lœwe avait remarqué que le sel $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$, traité par un alcali caustique devenait rougeâtre à l'ébullition; la couleur et la composition du produit obtenu variaient avec la concentration de la liqueur et la durée de la réaction. Schmid, qui répéta cette expérience, n'obtint pas non plus un composé défini. J'ai réussi à préparer un chromate cristallisé, pur et stable, en procédant de la façon suivante :

Le chromate $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$, récemment préparé avec 2 grammes de nitrate, est simplement lavé par décantation dans une capsule et mis à égoutter sur un filtre; il est ensuite détaché, puis jeté dans 80 grammes de solution de potasse caustique à 1/4 portée à une ébullition modérée. La température étant maintenue, et le mélange remué pendant quelques instants, il se produit un précipité rouge foncé, très fin, se déposant facilement; à ce moment, l'aspect floconneux du sel primitif est complètement détruit,

Ce chromate est lavé à l'eau bouillante par décantation d'abord, par lixiviation ensuite, puis séché à 105-110°. Voici les résultats analytiques obtenus (1) :

CrO^3 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I	0 ^{gr} ,582	4 ^{cc} ,6	17 ^{cc} ,2
II	0 ^{gr} ,5602	7 ^{cc}	»
III	0 ^{gr} ,257	3 ^{cc} ,1	»
IV	0 ^{gr} ,850	5 ^{cc} ,7	9 ^{cc} ,65

Bi^3O^3 .

IV. 0^{gr},289 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},28161 de Bi^3O^3 .

En centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour 18 Bi^3O^3 , 2 CrO^3 .
CrO^3	2,55	2,42	2,54	2,31	2,34
Bi^3O^3				97,44	97,66

Ce chromate est doué d'une couleur qui rappelle celle de l'oxyiodure de bismuth, dont il possède également la ténuité (2). Si, pour le préparer, on emploie une solution alcaline trop concentrée, on obtient un produit plus basique, qui présente au microscope des cristaux mêlés d'aiguilles d'oxyde de bismuth. Lorsque le mélange du chromate $3\text{Bi}^3\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$ avec l'alcali concentré est effectué à froid, puis porté à l'ébullition, la décomposition du sel est complète; on obtient finalement un résidu jaune d'oxyde de bismuth cristallisé.

Enfin, le chromate neutre de bismuthyle $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$, traité à l'ébullition par de la potasse caustique à 1/10, donne après

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 11 et 51.)

(2) Dans ma première thèse, j'avais attribué à ce chromate la formule $9\text{Bi}^3\text{O}^3, \text{CrO}^3$, se rapportant à la même composition centésimale,

1 à 2 heures de traitement un précipité qui, examiné au microscope, présente de très jolis petits cristaux cubiques, rouges, mêlés d'aiguilles jaunes offrant l'aspect de l'oxyde de bismuth cristallisé.

En opérant avec une solution alcaline plus étendue, le composé obtenu est uniquement constitué de cristaux rouges.

Le chromate neutre de bismuthyle provenant du traitement de 2 grammes de nitrate est mélangé dans une capsule avec :

50 grammes de solution de potasse caustique à 1/10 et
90 grammes eau distillée.

Le tout est soumis à une ébullition modérée, et le niveau du liquide maintenu pendant toute la durée de la réaction par des additions fréquentes d'eau distillée. La liqueur, décantée environ tous les quarts d'heure, est remplacée par une nouvelle quantité de solution alcaline. Peu à peu, le sel basique, très dense, dont la couleur sombre se distingue nettement de celle plus claire du chromate non transformé, se dépose sur la paroi de la capsule. La réaction exige une heure à une heure un quart. Lorsqu'elle est terminée, la liqueur entièrement limpide laisse voir la totalité du sel déposé dont la couleur uniforme rappelle, à chaud, celle du pourpre de Cassius. Le nouveau composé est alors lavé par décantation à l'eau bouillante et séché entre 105° et 110°. Voici les résultats analytiques obtenus :

CrO^3 .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I	0 ^{gr} ,682	2 ^{cc} ,15	9 ^{cc} ,65
II	0 ^{gr} ,1705	0 ^{cc} ,65	11 ^{cc} ,05

Bi^2O^3 .

III. 0^{gr},4975 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},491 de Bi^2O^5 .

En centièmes :

	I	II	III	Calculé pour 56 Bi^2O^5 , 2 CrO^3 .
CrO^3	1,08	1,15		1,18
Bi^2O^5			98,69	98,82

Ce chromate est très dense; à l'état sec, il possède une couleur qui ressemble à celle de l'oxyde pur de plomb.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA DISSOCIATION DES CHROMATES DE BISMUTH

M. Ditte a montré, par de nombreuses expériences, que, dans la décomposition d'un sel par un liquide, « il existe, pour chaque température, une liqueur de composition telle que, suivant qu'on en fait varier la concentration dans un sens ou dans l'autre, il y a décomposition ou reconstitution du sel considéré; quel que soit le point de départ, le sens du phénomène est toujours tel, que la liqueur revienne à cette composition limite (1) ».

Les phénomènes de décomposition que j'ai observés, en liqueurs étendues, avec les chromates de bismuth, ne présentent pas les caractères de véritables dissociations. Nous avons vu en effet que, lorsqu'un de ces sels était décomposé par l'eau, il commençait par lui céder, à froid, des quantités d'acide telles, que le titre des solutions obtenues, quoique faible, paraissait constant et s'arrêtait à un maximum voisin de 50 centigrammes par litre. Les écarts constatés entre les divers dosages effectués sont en effet minimes, et du domaine des erreurs possibles d'analyse. Mais nous avons observé également que cette décomposition se ralentissait bientôt, quel que soit le sel soumis à l'expérience, et cependant, aucun nouveau composé n'avait pris naissance. D'autre part, si nous essayons de reconstituer le sel considéré en augmentant la concentration de la liqueur chromique, nous obtenons toujours, quel que soit le point de départ, le chromate acide de bismuthyle qui, lui, est indécomposable par l'eau. A l'ébullition, les phénomènes sont plus complexes. J'ai montré, en

(1) FRÉMY, *Encyclopédie chimique*. Introduction, t. I, I, p. 645.

effet, que tout chromate décomposable par l'eau donnait finalement le sel $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$, à la condition que les eaux de lavage fussent fréquemment renouvelées. Dans le cas contraire, lorsque les liqueurs arrivent à un certain degré de concentration, le sel obtenu est le chromate neutre de bismuthyle $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$; enfin, à un degré de concentration encore plus élevé, c'est le chromate acide de bismuthyle CrO^4HBiO qui se forme. Les trois chromates $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$ — $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$, et CrO^4HBiO , qui résultent de ces réactions, n'étant pas décomposés par l'eau bouillante, il est impossible de dissocier le plus acide d'entre eux (CrO^4HBiO) pour obtenir les deux autres. Ainsi, tandis que les deux premiers, traités, soit à froid, soit à chaud, par une solution chromique étendue, donnent directement le chromate acide de bismuthyle, la réaction inverse ne peut avoir lieu. Ces phénomènes sont donc absolument distincts de ceux qui résulteraient d'une dissociation véritable. La raison de cette différence me paraît être l'insolubilité des chromates de bismuth dans les solutions étendues d'acide chromique. Dans tous les phénomènes de dissociation étudiés jusqu'ici, le composé expérimenté était, en effet, plus ou moins partiellement dissous dans les liqueurs auxquelles il donnait naissance; il n'en est pas de même dans le cas qui nous occupe, car aucune des liqueurs chromiques obtenues ne contient de bismuth en dissolution. Pour s'en assurer, il suffit de filtrer l'une d'elles et d'y faire passer un courant d'hydrogène sulfuré, après l'avoir faiblement acidulée. Cette insolubilité est en outre confirmée par l'expérience suivante : si, à une solution nitrique de bismuth excessivement étendue (5 centigrammes de nitrate par litre), on ajoute un léger excès d'acide chromique, il se produit dans la liqueur un louche manifeste, après quelques instants.

Mais si la décomposition des chromates de bismuth traités par l'eau ne suit pas les lois de la dissociation, elle s'y soumet au contraire dès que les expériences sont effectuées dans des conditions où le bismuth entre en dissolution.

Préparons en effet de l'oxyde de bismuth cristallisé, avec 1 gramme de nitrate, et soumettons-le à chaud à l'action de 20 grammes d'acide chromique à 1/2. Nous obtenons une

solution qui, maintenue à l'ébullition et additionnée goutte à goutte d'eau chaude, abandonne à un moment donné des cristaux homogènes et bien définis de dichromate acide de bismuthyle anhydre $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$. Si nous répétons cette expérience en ajoutant rapidement un volume d'eau plus considérable, nous obtenons un précipité uniquement constitué de chromate acide CrO^4HBiO . En procédant par tâtonnements, nous arriverons à employer des quantités d'eau intermédiaires telles que le précipité formé soit composé d'un mélange de chromate et de dichromate acides. Dans trois précipités mixtes ainsi obtenus, où ces deux chromates pouvaient être facilement distingués à la loupe, les dosages d'acide chromique effectués indiquaient des teneurs comprises entre celles de leurs composants. Le premier titrait en effet 36, 2 pour 100, le deuxième 42,8 pour 100 ; et le troisième, 40,4 pour 100. La même opération effectuée sur les liqueurs chromiques qui leur avaient donné naissance accusait :

620 gr. 5 par litre dans le premier cas, 615 gr. 6 dans le second, et 617 gr. 9 dans le troisième (1).

Par conséquent, le dichromate acide $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$, stable dans les liqueurs de concentration très élevée, se dissocie avec formation de chromate acide CrO^4HBiO , dès que le titre de ces liqueurs arrive au voisinage de 620 grammes par litre. En raison de la très faible solubilité de ces deux sels, et de la grande concentration des solutions chromiques, il est impossible d'employer à leur sujet un procédé analogue à celui dont M. Ditte s'est servi pour le nitrate de bismuth, et d'étudier la courbe de solubilité du chromate acide CrO^4HBiO .

Néanmoins, j'ai vérifié de la façon suivante le titre précédemment obtenu de 620 grammes par litre, qui est celui de la concentration minima au-dessous de laquelle le dichromate acide de bismuthyle commence à se décomposer.

Dans une première expérience, 30 centimètres cubes environ

(1) Ces dosages ont été effectués de la façon suivante : 2 c.c. de solution refroidie furent placés dans un matras de 50 c.c. et le volume complété avec de l'eau distillée. Il se produisit un précipité dû au bismuth tenu encore en dissolution ; le titrage fut pratiqué sur 10 c.c. de la liqueur filtrée, complètement exempte de métalloïde.

de solution contenant 575 grammes d'acide chromique par litre furent portés rapidement à l'ébullition et additionnés d'un excès de dichromate acide jusqu'à ce que celui-ci cessât d'être décomposé. Le dosage de l'acide dans cette liqueur indiquait une teneur de 617 grammes par litre. Dans une deuxième expérience, la solution employée contenait 620 grammes d'acide par litre; elle fut additionnée de chromate acide jusqu'à ce qu'elle cessât de le transformer en dichromate. La quantité d'acide trouvée dans cette seconde liqueur était 619 gr. 5. On peut donc dire que le dichromate acide de bismuthyle $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$ n'est stable que dans des solutions contenant plus de 620 grammes d'acide chromique par litre et que dans les solutions de concentration moindre c'est le chromate acide qui se forme. Vient-on à mettre à l'ébullition ce dernier en contact avec une solution trop concentrée, celle-ci lui cède une partie de son acide, et le transforme en dichromate jusqu'à ce qu'elle ait atteint sa concentration limite. Vient-on au contraire à traiter dans les mêmes conditions le dichromate acide avec une solution trop faiblement concentrée, celle-ci s'enrichit à ses dépens et le transforme en chromate acide jusqu'à ce qu'elle ait atteint cette même concentration.

Ainsi, la formation des deux sels que nous avons obtenus à l'ébullition par l'action de l'acide chromique sur l'oxyde de bismuth est soumise aux lois de la dissociation.

Il n'en est pas de même des deux composés suivants qui se forment à froid dans les mêmes conditions : le chromate acide de bismuthyle CrO^4HBiO et le dichromate acide de bismutyle hydraté $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}, 4\text{H}^2\text{O}$. Nous savons, en effet, que l'oxyde de bismuth, traité à froid par une solution chromique étendue, se transforme en chromate acide de bismuthyle sans s'y dissoudre, et que sa dissolution, dans les liqueurs plus concentrées, abandonne du dichromate acide tétrahydraté, cristallisé. Mais ce dernier sel ne peut être obtenu par l'action de ces mêmes liqueurs sur le chromate acide qui n'est pas dissous, dans ces conditions. Il ne saurait d'ailleurs en être autrement, le dichromate acide tétrahydraté n'étant pas stable et se décomposant plus ou moins rapide-

ment en chromate acide dans les liqueurs où il prend naissance.

En somme, à froid, l'action de l'acide chromique sur l'oxyde de bismuth se réduit à la seule production du chromate acide de bismuthyle. Il existe évidemment une liqueur de concentration minima qui cesse de dissoudre l'oxyde de bismuth, à l'état de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}, 4\text{H}^2\text{O}$ pour le transformer directement en CrO^4HBiO ; mais ce fait reste étranger au phénomène de la dissociation, puisque la réaction inverse ne peut avoir lieu.

Avec les solutions très chargées d'acide chromique, les phénomènes sont différents et paraissent soumis aux lois de la dissociation. Le chromate acide de bismuthyle, qui, à froid est insoluble dans les liqueurs chromiques moyennement concentrées, se dissout au contraire dans les solutions voisines de leur point de saturation. Nous avons vu que le composé qui cristallise dans de telles liqueurs répond à la formule $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}, 5\text{H}^2\text{O}$ et que ce sel est stable dans les conditions où il prend naissance. Il existe donc une liqueur de concentration limite, qui cesse d'abandonner le dichromate acide à 5 molécules d'eau, pour fournir le dichromate acide instable à 4 molécules, c'est-à-dire pour donner indirectement le chromate acide. La lenteur de la cristallisation du sel à 5 molécules rend inutile toute recherche faite dans le but de déterminer cette concentration. Cependant, le titre des solutions qui commencent à dissoudre le chromate acide de bismuthyle est compris entre 750 et 800 grammes d'acide chromique par litre.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA FORMATION ET DE LA CONSTITUTION DES CHROMATES DE BISMUTH



Ces deux corps ont, à l'état anhydre, même formule brute : $\text{Bi}^2\text{O}^5, 3\text{CrO}^5$; mais ils sont bien distincts, et ne représentent pas simplement deux états différents d'hydratation d'un composé unique. Le premier, en effet, est efflorescent; il n'est pas décomposé par un court séjour dans l'eau froide et les solutions étendues d'acide chromique sont sans action sur lui. Sa préparation se rapporte à celle d'un trichromate et ses propriétés à celles d'un composé de bismuthyle.

Le deuxième, au contraire, est hygrométrique et conserve son eau de cristallisation sous la cloche à acide sulfurique. Il cède rapidement une partie de son acide à l'eau froide et les solutions étendues d'acide chromique le transforment en $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}, 4\text{H}^2\text{O}$. Ce sel est donc différent du premier; il est isomère avec le sulfate de bismuth qui, dans certaines conditions, cristallise avec $5\frac{1}{2}$ molécules d'eau, et doit être nécessairement considéré comme le chromate neutre de bismuth.

J'ai cherché à préciser les conditions qui président à la formation de ce sel. D'après les nombreux essais que j'ai effectués, il résulte que son obtention est subordonnée aux règles suivantes :

1° La proportion d'acide chromique employée, par rapport à celle du nitrate de bismuth, ne doit pas être supérieure à 3 molécules d'acide chromique pour 2 de nitrate; elle peut être inférieure, mais dès qu'elle dépasse cette limite, il y a formation de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}, 4\text{H}^2\text{O}$.

2° Lorsque la réaction est effectuée, la liqueur doit contenir une quantité relative d'acide nitrique libre, comprise entre

des limites déterminées pour une même température. Ainsi, le $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$, délayé dans de l'eau contenant par litre 130 grammes d'acide nitrique de densité 1,59, se transforme directement en CrO^4HBiO , sans production de chromate neutre de bismuth. Mais on obtient une cristallisation parfaite de ce sel, en ajoutant plusieurs gouttes d'acide nitrique à quelques centimètres cubes du mélange précédent. Si on continue les additions d'acide nitrique, il arrive un moment où la formation du chromate neutre de bismuth n'a plus lieu; c'est alors le CrO^4HBiO qui se forme de nouveau, directement.

5° La concentration des solutions ne semble pas avoir d'influence sur la réaction; au contraire, la température y joue un rôle assez important; suivant qu'elle est plus ou moins élevée, la cristallisation est, en effet, ralentie ou favorisée. Au delà de 15° à 20°, la formation du chromate de bismuth paraît impossible.

D'après la seconde de ces conditions, il est à supposer que l'acide nitrique intervient directement dans la réaction. Au début de la préparation, les corps suivants se trouvent en présence :

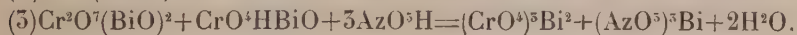
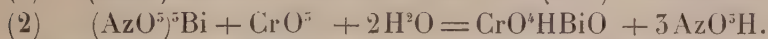
1° $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$, précipité ;

2° CrO^4HBiO , dissous dans AzO^3H ;

3° AzO^3H en excès ;

4° Un excès, soit d'acide chromique, soit de nitrate de bismuth, suivant les proportions employées.

Il est probable que l'acide nitrique réagit sur le dichromate de bismuthyle pour le transformer en dichromate acide instable; celui-ci se combinerait au chromate acide pour donner le chromate neutre de bismuth, dont la formation pourrait être représentée par les formules suivantes :



Ces trois équations totalisées donnent la réaction brute :



L'équation (3) montre pourquoi la décomposition du dichro-

mate de bismuthyle s'effectue, quelle que soit la nature du réactif en excès au début de la réaction; le nitrate de bismuth ne peut, en effet, la gêner puisqu'elle donne elle-même naissance à ce corps, et, d'autre part, un excès limité d'acide chromique ne peut non plus la contrarier puisqu'il réagirait, suivant les équations (1) et (2) sur le nitrate de bismuth obtenu en (3).

La formation du trichromate de bismuthyle paraît être beaucoup plus simple. La liqueur qui donne naissance à ce sel, à une chaleur modérée, abandonne le dichromate acide de bismuthyle tétrahydraté, lorsqu'elle demeure à basse température. Il est donc vraisemblable que le trichromate est produit par la combinaison de ce dichromate acide avec le chromate acide qui résulte de sa décomposition partielle à une température voisine de 50° :



J'ai précédemment indiqué pour quels motifs je considérais le premier de ces sels comme un véritable chromate acide, et non comme un dichromate monohydraté de formule $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2, \text{H}^2\text{O}$. (Voir page 22).

Il est, en effet, impossible d'admettre que l'eau contenue dans ce corps soit de l'eau de cristallisation. Pour la même raison, les trois autres sels doivent être considérés comme des dichromates acides. En outre, la constitution du dichromate acide anhydre s'impose, si l'on considère la préparation du tétrachromate double de potassium et de bismuthyle, les modes de préparation de ces deux composés étant en effet analogues. Si l'on prête au $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$ la constitution d'un $\text{Cr}^4\text{O}^{15}(\text{BiO})^2, \text{H}^2\text{O}$, il faudra également admettre la formation de ce $\text{Cr}^4\text{O}^{15}(\text{BiO})^2, \text{H}^2\text{O}$ dans les conditions où le $\text{Cr}^4\text{O}^{15}\text{KBiO}$ est obtenu. Celui-ci résulterait alors d'une combinaison équimoléculaire des deux composés : $\text{Cr}^4\text{O}^{15}(\text{BiO})^2, \text{H}^2\text{O}$ et $\text{Cr}^4\text{O}^{15}\text{KBiO}$. Mais la formation de ce dernier est impossible dans ces conditions; car le milieu dans lequel il serait supposé

prendre naissance renferme une trop faible proportion d'acide nitrique. On peut au contraire facilement admettre la présence du $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{KH}$, qui se combinerait avec élimination d'eau au $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{HBiO}$ pour donner le tétrachromate double.

Enfin, la constitution de ces chromates acides se trouve confirmée par la formation parallèle des sulfates acides correspondants.

J'ai réussi, en effet, à obtenir les sulfates acides par des procédés de préparation similaires. Le sulfate acide de bismuthyle prend naissance dans la liqueur suivante :

Eau contenant par litre 150 grammes
d'acide nitrique de densité 1,59. 20 grammes.
Nitrate de bismuth. 6 —
Acide sulfurique de densité 1,84. XXX gouttes.

La cristallisation dure deux à trois jours ; on obtient ainsi des mâcles hémisphériques blanches, dures, conservant toujours leur forme ; sauf leur couleur, ces macles présentent l'aspect caractéristique de celles du chromate acide. Voici les résultats fournis par l'analyse de ce sulfate lavé à l'eau froide et séché sur une couche de papier à filtrer, puis à l'étuve à 100^0 (1).



- I. 0^{er},619 de sulfate ont fourni un poids de SO^4Ba correspondant à 0^{er},45481 de SO^3
II. 0^{er},551 de sulfate ont fourni un poids de SO^4Ba correspondant à 0^{er},43112 de SO^5 .



- I. 0^{er},266 de sulfate ont fourni un poids de CrO^4HBiO correspondant à 0^{er},19178 de Bi^3O^5 .

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour SO^4HBiO .
SO^3	25	24,69	24,92
Bi^3O^5	72,09		72,28
H^2O de constitution. . .	2,91		2,80
<i>(par différence)</i>			

(1) L'oxyde de bismuth a été dosé à l'état de chromate acide, suivant le procédé que j'indique dans la deuxième partie de cette thèse. Le dosage de l'acide sulfurique a été effectué en dissolvant l'échantillon dans 60 grammes d'eau additionnée de 5 grammes d'acide chlorhydrique et en précipitant l'acide à l'état de sulfate de baryte, avec les précautions d'usage.

J'ai préparé le disulfate acide par le procédé suivant : on dissout

2 grammes de nitrate de bismuth dans un mélange de 10 grammes eau distillée et

4 grammes acide nitrique de densité 1,39.

Puis on ajoute :

18 grammes acide sulfurique de densité 1,84.

On mélange rapidement et on abandonne le liquide à lui-même. La cristallisation ne tarde pas à commencer et dure environ 2 heures. On obtient ainsi de belles aiguilles blanches, groupées en houppe semblables à celles du dichromate acide, et contenant trois molécules d'eau de cristallisation. On décante l'eau mère, en essorant les cristaux avec l'extrémité d'un agitateur ; on les lave avec quelques gouttes d'acide sulfurique à 1/4 ; on décante de nouveau et on exprime finalement entre deux plaques de plâtre. Les aiguilles de sulfate acide étant très fines et très souples, le sel est parfaitement sec après cette opération ; il perd une molécule d'eau à la température de 60° et les deux autres molécules à 100°. Voici les résultats fournis par le dosage de l'eau de cristallisation :

H²O de cristallisation.

I . .	0 ^{sr} ,355	de sulfate ont éprouvé	à 60°	une perte de 0 ^{sr} ,014.
	—	—	de 60° à 100°	— 0 ^{sr} ,028.
II. .	0 ^{sr} ,356	—	à 60°	— 0 ^{sr} ,013.
	—	—	de 60° à 100°	— 0 ^{sr} ,026.

En centièmes :

	I.	II.	Calculé pour S ² O ⁷ HBiO, 3H ² O.
A 60°	3,96	3,86	4,29 pour la 1 ^{re} molécule.
De 60° à 100° . . .	7,93	7,74	7,91 pour les 2 ^e et 3 ^e molécules.

Voici, d'autre part, les résultats fournis par l'analyse du sel séché à 60° et contenant par conséquent deux molécules d'eau de cristallisation (1) :

SO³

I. 0^{sr},157 de sulfate ont fourni un poids de SO³Ba correspondant à 0^{sr},05732 de SO³.

II. 0^{sr},350 de sulfate ont fourni un poids de SO³Ba correspondant à 0^{sr},12958 de SO³.

(1) L'analyse de ce disulfate a été effectuée comme celle du sulfate acide.

Bi^2O^3

III. $0^{\text{sr}},424$ de sulfate ont fourni un poids de CrO^4HBiO correspondant à $0^{\text{sr}},22375$ de Bi^2O^3 .

En centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour $\text{S}^2\text{O}^7\text{HBiO}, 2\text{H}^2\text{O}$.
SO^5 . . .	36,51	37,02		36,61
Bi^2O^3 . . .			52,77	53,09

Il existe donc une complète analogie entre les chromates acides et les sulfates acides de bismuthyle. Non seulement les préparations des deux sortes de sels sont parallèles, mais leur aspect physique est encore le même. Toutefois, le disulfate acide que j'ai obtenu ne contient que trois molécules d'eau de cristallisation, alors que les chromates correspondants en contiennent quatre et cinq. Mais ce fait n'a aucune importance au point de vue qui nous occupe; nous savons, en effet, depuis les travaux de M. Adie, que le nombre des molécules d'eau de cristallisation du disulfate acide de bismuthyle varie suivant la concentration des liqueurs sulfuriques dans lesquelles il cristallise.

Les procédés de préparation que j'ai indiqués pour ces sulfates acides sont nouveaux et ne figurent dans aucun des ouvrages que j'ai consultés.

$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO} - \text{Cr}^4\text{O}^{13}(\text{BiO})^3$.

Ces deux chromates ne diffèrent que par la présence d'une molécule d'eau de constitution, dont le dosage ne peut être effectué directement. Or, les deux sels ayant quelque ressemblance physique, il importe de bien préciser leurs caractères distinctifs :

1° Le dosage de l'acide chromique dans les deux composés accuse une différence constante très sensible;

2° Le premier est rouge corail, tandis que la teinte du second tire sur l'ocre;

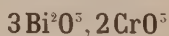
3° Le premier est nettement clinorhombique, tandis que le second paraît orthorhombique.



La constitution de ce sel s'explique aisément lorsqu'on examine les circonstances dans lesquelles il prend naissance. Quand on précipite une solution nitrique de bismuth, aussi neutre que possible, par une solution de chromate jaune de potassium, on obtient, suivant les proportions employées, soit le dichromate de bismuthyle, soit le dichromate double de bismuthyle et de potassium, l'acide nitrique qui a servi à dissoudre le bismuth, ainsi que celui qui résulte de la réaction s'opposant à la formation du chromate neutre de bismuth. En employant un grand excès de chromate jaune, cet acide libre se trouve saturé, et on devrait obtenir le chromate neutre de bismuth; mais, dans les conditions de l'expérience, ce sel se combine à trois molécules de chromate neutre de potassium. On peut considérer celles-ci comme remplaçant trois molécules d'eau de cristallisation (1). Enfin, on peut aussi considérer ce sel double comme résultant du remplacement d'un atome de bismuth par trois atomes de potassium, dans le chromate neutre de bismuth anhydre.



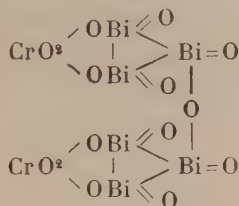
J'ai précédemment indiqué, à propos du chromate acide de bismuthyle, pour quel motif on doit admettre que le tétrachromate double résulte de la combinaison du dichromate acide de bismuthyle avec le dichromate acide de potassium.



Ce composé paraît être un chromate basique de bismuthyle possédant la formule de constitution suivante, dans laquelle

(1) Le chromate neutre de bismuth que j'ai obtenu cristallise, il est vrai, avec 3 1/2 molécules d'eau; mais nous savons que le sulfate neutre de bismuth peut également n'en contenir que 3 molécules.

tous les atomes de bismuth sont pentavalents, et où ce sel est considéré comme formé par deux molécules de chromate neutre de bismuthyle réunies par une molécule d'oxyde de bismuth.



En effet, nous avons vu que le sel $3\text{Bi}^3\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$, traité à chaud, dans certaines conditions, par la potasse caustique concentrée, donnait un composé bien défini répondant à la formule $18\text{Bi}^3\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$, et que le chromate neutre de bismuthyle, traité aussi à chaud par la potasse caustique étendue, donnait des cristaux cubiques de formule $36\text{Bi}^3\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$. Or, en traitant le sel qui nous occupe, par la potasse, dans les mêmes conditions que le chromate neutre de bismuthyle, j'ai obtenu la formation de ces cristaux cubiques, mélangés d'une assez forte proportion d'oxyde de bismuth. Ainsi, le sel $5\text{Bi}^3\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$ saisi à l'ébullition par la potasse très concentrée donne le composé $18\text{Bi}^3\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$, tandis qu'il fournit un composé deux fois plus basique, mêlé en outre d'oxyde de bismuth, quand on le traite par la potasse étendue. Cette réaction semble prouver que le sel $5\text{Bi}^3\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$ résulte bien de la combinaison du chromate neutre de bismuthyle avec l'oxyde de bismuth.

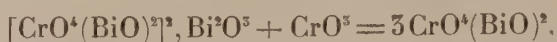


Ce sel n'est pas obtenu directement, et résulte de la décomposition des autres chromates. Celle-ci peut se faire, ainsi que nous l'avons vu, de deux manières différentes :

1° En traitant le dichromate de bismuthyle, ou un sel plus acide, par de l'eau additionnée d'une très faible proportion d'acide nitrique;

2° En traitant, à l'ébullition, ces mêmes chromates (sauf le premier), par une quantité d'eau limitée.

Dans ce dernier cas, les phénomènes semblent devoir être interprétés de la façon suivante : le sel traité se décompose d'abord partiellement en chromate $3\text{Bi}^3\text{O}^3$, 2CrO^3 ; mais, lorsque la liqueur est suffisamment chargée d'acide chromique, celui-ci réagit, à son tour, sur le chromate basique qui tend à se former, pour donner le sel neutre :



Deux faits paraissent confirmer cette hypothèse :

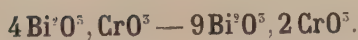
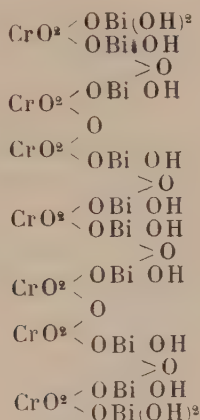
1° Le chromate neutre de bismuthyle obtenu dans ces conditions n'est jamais complètement pur ; il doit en effet renfermer une certaine proportion de chromate basique qui, une fois formé, n'est plus décomposé par l'acide chromique pour donner le sel neutre ;

2° Le dichromate de bismuthyle, qui se décompose très difficilement en chromate basique, ne donne pas non plus le sel neutre dans ces conditions.

Dans le premier cas, qui est général et donne un sel plus pur, les phénomènes doivent être interprétés différemment. Il est certain que lorsqu'on traite, par exemple, le sel $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$ par l'acide nitrique à 1 pour 100, le chromate $\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$ obtenu ne peut résulter que d'une réaction secondaire, car nous arriverions à cette conclusion inattendue, que le chromate neutre résulte de l'action directe de l'acide nitrique sur le dichromate. Il est plus logique de supposer que la faible quantité de chromate acide de bismuthyle, qui se dissout dans la solution nitrique, réagit sur le sel restant pour donner le chromate neutre ; celui-ci n'étant pas décomposé dans les conditions de l'expérience, cristallise ; la liqueur dissout alors une nouvelle proportion de chromate acide et le cycle recommence jusqu'à complète transformation du chromate initial.



La formule de constitution de ce sel, qui semble la plus rationnelle, est la suivante, dans laquelle il est considéré comme résultant de la combinaison de trois molécules de chromate, avec deux molécules de dichromate de bismuthyle hydratés, l'union de ces diverses molécules étant réalisée par le départ de quatre molécules d'eau.



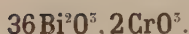
Ces deux sels ont une composition peu différente; j'ai cru néanmoins devoir les distinguer pour les raisons suivantes :

1° Le dosage de l'acide chromique n'accuse pas le même pourcentage pour les deux sels ;

2° Le chromate $9\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$ n'est pas toujours identique à lui-même ; son aspect physique varie avec celui des sels dont il dérive. Cependant sa teinte est toujours plus ou moins brunâtre. Au contraire, la couleur du chromate $4\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{CrO}^5$ est toujours franchement jaune ;

3° Tous les chromates décomposables par l'eau et le chromate acide de bismuthyle donnent le même composé basique $9\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$; tandis que les deux autres chromates stables donnent chacun un sel basique différent. Il en est vraisemblablement de même pour le chromate $5\text{Bi}^2\text{O}^5, 7\text{CrO}^5, 6\text{H}^2\text{O}$ qui donne naissance au sel $4\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{CrO}^5$.

RÉSUMÉ



Formation. — Ce sel se forme :

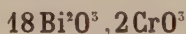
1° Par l'action prolongée de la potasse caustique, suffisamment étendue, sur le $\text{CrO}^3(\text{BiO})^2$, à la température de l'ébullition ;

2° En traitant, dans les mêmes conditions, le $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$ (dans ce cas, le produit obtenu est mêlé d'oxyde de bismuth).

Préparation. — (Voir p. 74.)

Propriétés. — Poudre cristalline très dense, dont la couleur ressemble à celle de l'oxyde puce de plomb, indécomposable par la chaleur et par l'eau bouillante.

Examen microscopique (1). — Cristaux cubiques, rouges par transparence, de $0^{\text{mm}},011$ de côté ; beaucoup montrent les facettes de l'octaèdre a' ; quelques-uns présentent nettement la macle du cube par pénétration.



Formation. — Ce sel s'obtient en faisant agir la potasse caustique concentrée et bouillante, sur le chromate $3\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{CrO}^3$.

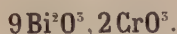
Préparation. — (Voir p. 72.)

Propriétés. — Sel très ténu et dense, dont la couleur ressemble à celle de l'oxyiodure de bismuth. Il n'est pas altéré

(1) Cet examen cristallographique a été fait dans le seul but de mieux identifier les divers sels examinés et de montrer leur entité ; la détermination des systèmes cristallins, auxquels ils semblent appartenir, n'est pas rigoureusement mathématique, la dimension réduite des cristaux et les moyens employés n'en permettant qu'une étude sommaire (J.-A. Périère).

par l'eau bouillante; chauffé dans une capsule, il peut être porté à l'incandescence sans se décomposer.

Examen microscopique. — Forme très petite (2 à 5 μ de large sur 20 à 30 μ de long); cristaux très souvent mâclés en croix grecque.



Formation. — Ce sel est obtenu à l'ébullition, par l'action de la potasse caustique moyennement concentrée sur le CrO^4HBiO et les autres sels plus riches en acide chromique.

Préparation. — (Voir p. 70.)

Propriétés. — Sel jaune orange, plus ou moins brunâtre, dont l'aspect varie suivant le chromate dont il dérive. Il est stable dans l'eau bouillante et peut être porté à l'incandescence sans se décomposer.

Examen microscopique. — Cristaux très brisés, dont il est impossible de déterminer le système cristallin.



Formation. — Ce sel s'obtient en décomposant à l'ébullition le $5\text{Bi}^3\text{O}^5, 7\text{CrO}^5, 6\text{H}^2\text{O}$ par la potasse caustique étendue.

Préparation. — (Voir p. 71).

Propriétés. — Poudre cristalline jaune brillant, indécomposable par la chaleur et par l'eau bouillante.

Examen microscopique. — Bâtonnets trop petits pour que leur forme puisse être déterminée.



Chromate basique de bismuthyle.

Formation. — Ce sel est obtenu :

1° En soumettant le $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^3$, ou un sel contenant une plus forte proportion d'acide, à une série d'ébullitions fréquemment répétées, en renouvelant chaque fois l'eau de lavage;

2° En maintenant à l'ébullition, pendant plusieurs heures l'oxyde de bismuth avec du chromate neutre ou du dichromate de potassium, et en faisant ensuite subir au résidu une série d'ébullitions prolongées avec de l'eau ;

3° En calcinant pendant une heure le CrO^+HBiO avec du nitrate de potasse, et en faisant ensuite bouillir à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau.

Préparation. — (Voir p. 67).

Propriétés. — Poudre cristalline, jaune citron, indécomposable par l'eau bouillante, pouvant être portée à l'incandescence sans éprouver d'altération (1).

Examen microscopique. — Aiguilles de dimensions variables, quelquefois très longues, mais dont il est impossible de déterminer le système cristallin.



Formation. — Ce sel s'obtient en traitant à une température inférieure à 80° , le $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{KBiO}$, H^2O , par de l'eau contenant environ 0 gr. 50 pour 100 d'acide nitrique, de densité 1,39.

Préparation. — (Voir p. 62).

Propriétés. — Poudre cristalline jaune de chrome, tirant légèrement sur l'ocre, indécomposable par l'eau bouillante.

Examen microscopique. — Bâtonnets, très ténus, offrant peu de groupements.



Chromate neutre de bismuthyle.

Formation. — Ce sel s'obtient :

1° En traitant à l'ébullition le $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$, ou un sel d'une acidité plus élevée, par de l'eau contenant 1 pour 100 d'acide nitrique, de densité 1,39 ;

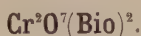
(1) Løwe a constaté que le sel subissait ainsi une perte de poids provenant probablement du départ de la faible quantité d'eau qu'il retient énergiquement, malgré son passage à l'étuve. Les dosages que j'ai effectués dans le but d'évaluer cette perte indiquent une moyenne de 0 gr., 50 %.

2° En soumettant ces mêmes sels, sauf le premier, à une ébullition prolongée, avec un volume d'eau limité.

Préparation. — (Voir p. 60).

Propriétés. — Poudre cristalline, d'un rouge vermillon très vif à l'état humide, et qui, à l'état sec, possède une teinte beaucoup plus sombre. Ce chromate n'est pas décomposé par l'eau bouillante.

Examen microscopique. — Cristaux, soit isolés en aiguilles ou bâtonnets, soit groupés en sphères hérissées ou en gerbes, trop petits pour être étudiés au point de vue cristallographique.



Dichromate de bismuthyle.

Formation. — Ce sel s'obtient en précipitant, à basse température, une solution, aussi neutre que possible, de nitrate de bismuth, par l'acide chromique libre ou combiné, en quantité insuffisante, ou en très faible excès.

Préparation. — (Voir p. 18).

Propriétés. — Poudre jaune de chrome, amorphe, retenant une molécule d'eau lorsqu'elle est séchée à une température inférieure à 60°, lentement décomposée par l'eau froide, plus rapidement par l'eau bouillante.

Traité à froid par les dilutions d'acide nitrique dont le titre se trouve compris entre des limites déterminées, pour une même température, ce sel se transforme en $(\text{CrO}^4)^3\text{Bi}^2, 5\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.



Trichromate de bismuthyle hydraté.

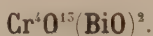
Formation. — Ce sel est obtenu par l'action d'un excès d'acide chromique sur les solutions peu acides de nitrate de bismuth, à une température voisine de 50°.

Préparation. — (Voir p. 45).

Propriétés. — Cristaux assez durs, jaune d'or, doués de reflets brillants et rougeâtres. Ce sel est efflorescent, il est

décomposé par l'eau bouillante, plus lentement par l'eau froide ; il ne tarde pas à s'altérer lorsqu'il est imparfaitement essoré.

Examen microscopique. — Prismes nettement définis, mais dont il est impossible de déterminer le système cristallin, vu leur très grande altérabilité.



Tétrachromate de bismuthyle.

Formation. — Ce sel est obtenu :

1° En traitant les autres chromates de bismuth par l'acide nitrique concentré et bouillant.

2° En faisant réagir, à l'ébullition, l'acide chromique sur le nitrate de bismuth, en présence d'acide nitrique concentré.

Préparation. — (Voir page 44.)

Propriétés. — Cristaux durs, de couleur ocre rouge, doués de reflets brillants. Ce sel, rapidement décomposé par l'eau bouillante, l'est beaucoup plus lentement par l'eau froide.

Examen microscopique. — Prismes allongés, paraissant appartenir au système orthorhombique ; examinés en lumière polarisée, les extinctions se font suivant les plans de symétrie du cristal.

Formes : $m c^{1/2} g^1$ — $m g^1 b^{1/2}$ — $p m g^1$.



Chromate acide de bismuthyle.

Formation. — 1° Ce sel est le terme final de presque toutes les réactions qui s'effectuent, soit à froid, soit à chaud, entre l'acide chromique libre ou combiné, et l'oxyde de bismuth ou les solutions nitriques de ce métalloïde.

2° Il se forme toujours lorsqu'on fait réagir soit à froid, soit à chaud, l'acide nitrique étendu sur les autres chromates de bismuth.

Préparations. — (Voir pages 24, 55 et 106.)

Propriétés. — Sel très dur, dont la couleur varie du jaune orangé pâle au rouge grenat, suivant son état cristallin; ses cristaux isolés sont rouges et sa poudre jaune. Il est indécomposable par l'eau froide ou bouillante et se dissout sans altération dans l'acide nitrique étendu ou concentré, qui l'abandonne ensuite à la cristallisation.

Examen microscopique. — 1° **Macles** obtenues par cristallisation (voir page 55).

Groupements cristallins, à texture rayonnante, ayant environ 1,5 millimètre de diamètre.

2° **Cristaux isolés abandonnés par les solutions nitriques** (voir page 37).

Cette forme est bien définie. Cristaux de 1 à 2 millimètres dans leur plus grande dimension, transparents, appartenant au système orthorhombique : $m\ b^{1/2}\ g^1$; les faces m sont réduites à de petits triangles, les faces $b^{1/2}$ étant les plus grandes. Ces cristaux sont aplatis suivant g^1 et présentent une forme générale losangique. Examinés entre les nicols croisés suivant une coupe parallèle à g^1 , les extinctions se font suivant des directions parallèles aux diagonales de cette face.

3° **Cristaux légèrement maclés obtenus comme les précédents.**

Cristaux jaunes par transparence, maclés en croix ou groupés en chapelets de croix; la forme paraît être la forme primitive $p\ m$; les arêtes g et h étant quelquefois biseautées.

4° **Cristaux obtenus à l'ébullition par l'action d'un excès de dichromate de potassium sur une solution légèrement acide de nitrate de bismuth** (voir page 106).

Cristaux allongés, la plupart groupés en gerbes, présentant un pointement. Entre les nicols croisés, ils s'éteignent dans les directions parallèle et perpendiculaire à celles de l'allongement du cristal.

En résumé, ce sel est nettement défini au point de vue cristallin; il appartient au système orthorhombique (1); formes : $p\ m$ et $m\ b^{1/2}\ g^1$.

(1) Cette détermination s'accorde avec celle de Muir concernant le chromate $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{CrO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, qui était formé de petites aiguilles orthorhombiques $g^1\ m\ b^{1/2}$. (*Journal of the chem. soc.*, 1877, t. XXXI, p. 645.)



Dichromate acide de bismuthyle.

Formation. — Ce sel se forme :

1° Lorsqu'on fait réagir à l'ébullition un excès d'acide chromique sur l'oxyde de bismuth ou les solutions nitriques de ce métalloïde;

2° A l'état amorphe, lorsqu'on dessèche un de ses deux hydrates.

Préparation. — (Voir page 38.)

Propriétés. — Cristaux friables, rouge corail, doués de reflets brillants quelque peu violacés; ce sel se comporte avec l'eau comme le tétrachromate de bismuthyle.

Examen microscopique. — Cristaux rouge brun par transparence. Examiné directement, puis entre les nicols croisés, ce sel apparaît nettement clinorhombique.



Dichromate acide de bismuthyle tétrahydraté.

Formation. — Ce sel se forme dans les mêmes conditions que le précédent, lorsqu'on opère à une température maxima de 15 degrés environ.

Préparation. — (Voir page 32.)

Propriétés. — Cristaux allongés très friables, d'un beau jaune d'or, doués de reflets rougeâtres. Sel instable, perdant son eau de cristallisation à l'étuve, lentement à l'air et sous la cloche à acide sulfurique. Il est rapidement décomposé par l'eau froide ou bouillante.

Examen microscopique. — Cristaux jaune brun à la lumière transmise, groupés soit en gerbes, soit parallèlement à leur plus grande dimension. Tous ont le même facies.

Entre les nicols croisés, ils s'éteignent près des sections principales et semblent appartenir au système orthorhombique.



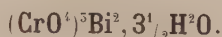
Dichromate acide de bismuthyle pentahydraté.

Formation. — Ce sel se forme à froid, par l'action de l'acide chromique en solution très concentrée sur l'oxyde de bismuth ou les solutions nitriques de ce métalloïde.

Préparation. — (Voir page 53).

Propriétés. — Cristaux rouges, assez durs, quelquefois très gros, conservant à l'air leur eau de cristallisation et la perdant sous la cloche à acide sulfurique, ainsi qu'à l'étuve à une température voisine de 60°. Ce sel se comporte avec l'eau comme le dichromate de bismuthyle.

Examen microscopique. — Prismes courts, présentant deux pointements et aplatis suivant g^1 . Les plans de polarisation coïncident avec les plans de symétrie du cristal. Ces cristaux paraissent donc appartenir au système orthorhombique; forme $p\ m\ g^1$.



Chromate neutre de bismuth hydraté.

Formation. — Ce sel s'obtient en faisant réagir, à basse température, l'acide chromique sur les solutions nitriques de bismuth d'une acidité telle que la proportion d'acide libre continue dans la liqueur, lorsque le mélange est effectué, soit comprise entre des limites déterminées, pour une même température; la quantité d'acide chromique employée doit être inférieure à 3 molécules pour 2 de nitrate.

Préparation. — (Voir page 47).

Propriétés. — Cristaux d'un beau jaune d'or, doués de reflets rougeâtres, onctueux au toucher. Ce sel est hygrométrique et conserve son eau de cristallisation sous la cloche à acide sulfurique. Porté à l'étuve, il perd une molécule d'eau aux environs de 70° et les deux autres; entre 100° et 110°; la dernière demi-molécule part à une température voisine de

150°. A 200°, il commence à se décomposer et devient complètement noir vers 250°. Il cède facilement une partie de son acide chromique à l'eau froide ou bouillante; traité par une solution étendue de cet acide, il se transforme rapidement en $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{HBiO}, 4\text{H}^2\text{O}$.

Examen microscopique. — Cristaux très allongés dont l'épaisseur est insuffisante pour pouvoir être appréciée; ils semblent être orthorhombiques.



Dichromate double de bismuthyle et de potassium hydraté.

Formation. — Ce sel s'obtient en précipitant, à basse température, les solutions faiblement acides de nitrate de bismuth, par un excès limité de chromate neutre ou un excès quelconque de dichromate de potassium.

Préparation. — (Voir page 27).

Propriétés. — Cristaux dont la couleur jaune doré rappelle celle de l'or mussif, surtout lorsqu'ils ont été obtenus avec le chromate neutre de potassium; ce sel est inaltérable à l'air et perd rapidement son eau de cristallisation sous la cloche et à l'étuve à basse température; il se comporte avec l'eau comme le trichromate de bismuthyle hydraté.

Examen microscopique. — Tablettes rectangulaires, sans épaisseur appréciable, qui semblent orthorhombiques



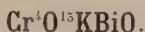
Trichromate double de bismuthyle et de potassium.

Formation. — Ce sel se forme en traitant à l'ébullition une solution nitrique de bismuth faiblement acide par un excès d'acide chromique, en présence de dichromate de potassium et en abandonnant la liqueur sitôt le mélange effectué.

Préparation. — (Voir page 40).

Propriétés. — Cristaux assez gros, d'une couleur corail tirant sur le vermillon, doués de reflets brillants légèrement violacés; ils sont décomposés par l'eau bouillante, moins rapidement par l'eau froide.

Examen microscopique. — Cristaux jaune brun par transparence; entre les nicols croisés, ils s'éteignent suivant les directions parallèle et perpendiculaire à g^1 et semblent appartenir au système orthorhombique, forme $m g^1 e^{1/2}$.



Tétrachromate double de bismuthyle et de potassium.

Formation. — Ce sel se produit :

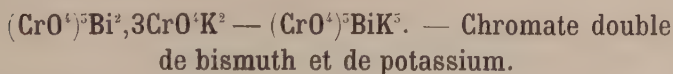
1° Dans les mêmes conditions que le trichromate double, mais en maintenant l'ébullition jusqu'à ce que les cristaux commencent à se former;

2° Lorsqu'on traite à l'ébullition le dichromate double par une solution d'acide chromique à 1/2.

Préparation. — (V. page 40.)

Propriétés. — Cristaux petits et durs, d'une couleur rouge brique et doués de reflets brillants. Ce sel est très rapidement décomposé par l'eau froide; inaltérable dans l'air sec, il se dédouble dans l'air humide en acide chromique et trichromate de bismuthyle et de potassium.

Examen microscopique. — Tablettes pour la plupart rectangulaires, quelquefois hexagonales ou à pointements; parfois deux cristaux sont maclés en croix. Ce sel appartient probablement au système orthorhombique.



Formation. — Ce sel s'obtient en faisant réagir, à l'ébullition, un grand excès de chromate neutre de potassium en solution suffisamment concentrée, sur une solution aussi neutre que possible de nitrate de bismuth.

Préparation. — (Voir page 30.)

Propriétés. — Sel jaune de chrome foncé, très rapidement décomposé par l'eau froide.

Examen microscopique. — Tablettes hexagonales isolées ou en imbrications circulaires.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

De même que les autres chromates métalliques, les chromates de bismuth sont tous diversement colorés. Leur teinte, qui offre une gamme de couleurs allant du jaune citron au rouge brunâtre, varie parfois chez un même sel, suivant ses divers modes de préparation.

Certains sont friables, tandis que d'autres sont très durs.

Ils cristallisent de préférence et adhèrent fortement aux endroits qui ont été touchés par l'agitateur.

La plupart sont denses, quelques-uns assez légers.

Ils sont insolubles dans l'eau pure, chaude ou froide, ainsi que dans les autres dissolvants neutres.

D'une façon générale, leurs cristaux sont d'autant plus gros que la proportion d'acide qu'ils renferment est plus élevée.

La chaleur les colore différemment, puis les décompose, sauf les cinq plus basiques qui peuvent être portés à l'incandescence sans subir d'altération.

La lumière paraît sans influence sur eux; toutefois la couleur de quelques-uns semble se modifier légèrement, lorsqu'ils ont été longtemps exposés aux rayons solaires.

A l'air, ils se comportent différemment : les chromates très basiques sont légèrement hygrométriques ; le trichromate de bismuthyle hydraté et le dichromate acide tétrahydraté sont efflorescents ; le chromate neutre de bismuth et le tétrachromate double sont hygrométriques et se décomposent.

Enfin, certaines formules correspondent à des poids moléculaires excessivement élevés.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

De tous les sels de bismuth, les chromates sont les plus stables et, peut-être, les mieux définis dans leur ensemble.

Parmi les sels basiques, les huit premiers termes sont indécomposables par l'eau bouillante; tous les autres chromates cèdent, dans les mêmes conditions, une partie de leur acide; mais, si on les compare aux autres composés du bismuth, leur décomposition est relativement lente.

L'acide chlorhydrique concentré les dissout avec dégagement de chlore; cette réaction, insensible avec les chromates très basiques, paraît d'autant plus manifeste que l'acidité du sel est plus grande. Les solutions de ces chromates, dans l'acide chlorhydrique étendu ou concentré, donnent un précipité d'oxychlorure de bismuth lorsqu'on les additionne d'eau en quantité suffisante.

L'acide nitrique concentré ou étendu les dissout à froid avec formation de CrO^4HBiO qui cristallise par évaporation. Traités à l'ébullition par ce même acide concentré, ils se transforment en $\text{Cr}^4\text{O}^{15}(\text{BiO})^3$.

L'acide sulfurique concentré les dissout en les décomposant avec formation d'un sulfate qui ne tarde pas à cristalliser; étendu, il semble agir de la même façon que la solution correspondante d'acide nitrique.

Enfin, l'action de la potasse caustique diffère avec certains sels; elle peut en outre varier pour un même composé, avec la concentration de la liqueur et la température à laquelle celle-ci a été portée avant de réagir.

Solutions nitriques de bisnuth traitées par l'acide chromique ou les chromates alcalins.	Solutions faiblement acides.	à froid..	Excès de CrO^5 ..	libre. . .	Solution étendue :	CrO^4HBiO .
				combiné.	Solution concentrée :	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$, $4\text{H}^2\text{O}$.
	à chaud.		CrO^3 libre ou comb.	en quant. insuffis., ou en léger excès.	Solution très concentrée :	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$, $5\text{H}^2\text{O}$.
						$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{KBiO}$, H^2O .
			Excès de CrO^5	libre. . .	Vers 30° :	$\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$, H^2O .
			libre ou combiné.	combiné.	A l'ébullition :	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$.
	Solutions légèrement acides.				Avec $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^3$:	CrO^4HBiO .
			Excès de CrO^5		Avec CrO^4K^2 :	$(\text{CrO}^4)^3\text{Bi}^2$, $5\text{CrO}^4\text{K}^2$.
			libre et combiné.		A l'ébullition :	$\text{Cr}^4\text{O}^{15}\text{KBiO}$.
			Traitées par CrO^5 libre sans excès.		Tempér. infér. à l'ébullit. :	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Bi}^2$, $3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.
Bi^2O^3 anhydre ou hydraté traité par CrO^3 dissous.	Solutions très acides	A froid	A l'ébullition			$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$.
						$\text{Cr}^4\text{O}^{15}\text{BiO}^2$.
	libre.		A l'ébullition.		Solution étendue :	CrO^4HBiO .
					Solution concentrée :	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$.
	combiné. . .		A froid.		Solution étendue :	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$, $4\text{H}^2\text{O}$.
					Solution concentrée :	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{HBiO}$, $5\text{H}^2\text{O}$.
	Chromates résultant de la décomposition des autres sels.		Sel indéterminé qui, traité par H^2O à l'ébullition, donne :		Solution très concentrée :	$5\text{Bi}^2\text{O}^5$, 2CrO^5 .
			H^2O à l'ébullition	les eaux de lavage sont changées :		$5\text{Bi}^2\text{O}^5$, 2CrO^5 .
			H^2O contenant 1 0/0 d' AzO^3H environ.	les eaux de lav. ne sont pas chang.		$3\text{Bi}^2\text{O}^5$, 2CrO^5 .
			H^2O contenant un minimum de 5 0/0 d' AzO^3H environ.	à l'ébullition		$\text{CrO}^4(\text{BiO})^2$.
Chromates résultant de la décomposition des autres sels.	Tous les sels traités par $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{KBiO}$, H^2O			à l'ébullition		CrO^4HBiO .
				à froid		
	et les sels plus acides traités par			à l'ébullition		
				à froid		
	Tous les sels traités par $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{KBiO}$, H^2O			à l'ébullition		
				à froid		
	et les sels plus acides.			à l'ébullition		
				à froid		
	Tous les sels traités par $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{KBiO}$, H^2O			à l'ébullition		
				à froid		

DEUXIÈME PARTIE

DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT DE CHROMATE ACIDE DE BISMUTHYLE ⁽¹⁾

Lœwe (2) a basé sur la formation du sel qu'il croyait être le dichromate de bismuthyle, et répondait alors à la formule $\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$, le procédé de dosage suivant : le bismuth est dissous dans la plus petite quantité possible d'acide nitrique étendu ; la solution obtenue est évaporée au bain-marie, afin d'en chasser la majeure partie de l'acide libre, puis versée dans un excès de solution chaude de dichromate de potassium ; le vase ayant contenu la solution bismuthique est rincé avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide nitrique et les eaux de lavage sont ajoutées au mélange. Le précipité formé doit être dense, jaune orange dans toute sa masse et se séparer facilement ; s'il était floconneux et d'une couleur jaune d'œuf, il faudrait lui ajouter une nouvelle quantité de dichromate, en évitant l'emploi d'un trop grand excès de réactif. Le mélange est maintenu à l'ébullition et remué constamment pendant 8 à 10 minutes ; il est ensuite abandonné au repos, puis décanté sur un filtre taré préalablement séché à 100° ; le chromate est alors mis à bouillir à trois ou quatre reprises avec de l'eau, qui est chaque fois décantée sur le filtre, où le précipité est ensuite entraîné puis lavé à l'eau bouillante, jus-

(1) Dans ma première thèse, j'ai indiqué un procédé de dosage volumétrique de bismuth basé sur la formation d'un précipité auquel j'avais attribué la formule $33\text{Bi}^2\text{O}^5, 8\text{CrO}^5$; ce composé répond effectivement à cette formule lorsqu'il est obtenu dans les conditions voulues ; mais il ne constitue pas un sel distinct et doit être rapporté au chromate $9\text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^5$, ainsi que je l'ai précédemment indiqué. Dans ces conditions, je crois devoir ne pas insister davantage sur ce procédé, malgré son exactitude et sa grande rapidité.

(2) *Journal für Prakt. chem.*, 1856, t. LXVII, p. 463.

qu'à ce que le filtrat ne paraisse plus jaune. Enfin, le filtre est séché à 140° (112° R) et, de nouveau, pesé.

En réalité, le sel ainsi obtenu répond à la formule $\text{CrO}^{\text{II}}\text{BiO}$. Voici les résultats analytiques (1) fournis par plusieurs échantillons préparés dans ces conditions :

CrO^{V} .

	Poids de chromate analysé.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite employés.	Nombre de c.c. de solution titrée d'hyposulfite qui correspondent à 10 c.c. de solution N/10 d'iode.
I.	0 ^{gr} ,171	15 ^{cc} ,6	10 ^{cc} ,5
II	0 ^{gr} ,154	14 ^{cc} ,2	10 ^{cc} ,5

$\text{Bi}^{\text{II}}\text{O}^{\text{V}}$.

I. 0^{gr},408 de chromate ont fourni un poids de BiOCl correspondant à 0^{gr},27714 de $\text{Bi}^{\text{II}}\text{O}^{\text{V}}$.

$\text{H}^{\text{II}}\text{O}$ de constitution.

III. 0^{gr},481 de chromate ont subi une perte de 0^{gr},012.

En centièmes :

	I.	II.	III	Calculé pour $\text{CrO}^{\text{II}}\text{HBiO}$.
CrO^{V}	29,55	29,29		29,55
$\text{Bi}^{\text{II}}\text{O}^{\text{V}}$	67,92			68,01
$\text{H}^{\text{II}}\text{O}$ de constitution .			2,49	2,64

De même que le chromate acide de bismuthyle, avec lequel il doit être confondu, ce sel est indécomposable par l'eau bouillante.

Mais, pour obtenir ce composé, il n'est pas nécessaire de suivre exactement le mode opératoire indiqué par Løwe.

On arrive, en effet, au même résultat final, en versant la solution de $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_7\text{K}^3$ dans celle de nitrate de bismuth.

Examinés au microscope, le sel ainsi obtenu et celui qui se forme par le procédé de Løwe présentent tous deux les mêmes aiguilles longues, groupées en gerbes. Toutefois, la production de ces aiguilles n'a lieu que si le dichromate de potas-

(1) Ces dosages ont été effectués suivant les procédés que j'ai précédemment indiqués. (V. p. 41 et 45.) L'eau de constitution a été dosée comme précédemment. (V. p. 23.)

sium est employé en grand excès. Avec des proportions moindres, le sel final est encore le chromate acide de bismuthyle, mais il se présente alors au microscope en cristaux courts, très différents des aiguilles précédentes. Ces dernières sont toujours obtenues, malgré une certaine acidité de la solution bismuthique, pourvu que le dichromate de potassium soit employé en grand excès.

En résumé, lorsqu'on mélange à froid une solution de nitrate de bismuth avec un excès de dichromate de potassium, on obtient, ainsi que nous l'avons vu, un précipité de dichromate de bismuthyle et de potassium; lorsqu'on porte le mélange à l'ébullition, le sel double se décompose pour donner le chromate acide de bismuthyle, constitué par des cristaux courts lorsque l'acide nitrique domine, et par des aiguilles longues lorsque c'est l'acide chromique qui excède. L'obtention de celles-ci est une condition *sine qua non* de l'exactitude du dosage, car nous savons que le $\text{CrO} \cdot \text{HBiO}$ est insoluble dans les solutions chromiques étendues, tandis qu'il se dissout dans l'acide nitrique, même très dilué; par conséquent, dans le cas où l'opération donnerait un sel composé de cristaux courts, on pourrait craindre que la précipitation du bismuth ne fût pas complète. Le titre de la solution de dichromate de potassium employée a aussi une certaine importance; il faut éviter de se servir d'une liqueur trop étendue, ou d'en employer un trop grand excès. Nous avons vu, en effet, que la décomposition des divers chromates en chromate acide de bismuthyle ne s'effectue qu'au sein d'un liquide renfermant une certaine proportion d'acide chromique libre; si donc l'ébullition du précipité initial se fait en présence d'un volume d'eau trop considérable, la formation du chromate acide de bismuthyle n'aura pas lieu ou sera trop lente. Enfin, il est superflu de chauffer la solution de chromate alcalin, avant d'y ajouter la solution de bismuth.

Le procédé de dosage de Løwe peut donc avantageusement être modifié de la façon suivante: on dissout dans une capsule, au moyen d'une douce chaleur, le bismuth ou son oxyde, dans la plus petite quantité possible d'acide nitrique légèrement étendu (la prise d'essai doit contenir moins de

1 gramme de bismuth métalloïdique). Lorsque la dissolution est terminée, on y ajoute un grand excès de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ en solution à 1/10 (au moins autant de grammes que la prise d'essai est supposée contenir de centigrammes de bismuth). On porte ensuite à l'ébullition pendant 8 à 10 minutes en remuant constamment le mélange. La flamme ne doit pas toucher la paroi supérieure de la capsule, de façon à ne pas y fixer les particules de précipité qui s'y trouvent accolées. Après quelques minutes d'ébullition, on arrose de temps en temps les bords de la capsule en évitant l'emploi d'une trop grande quantité d'eau, qui augmenterait le volume primitif de la masse. Lorsque le précipité est complètement transformé, on doit à peine le distinguer du liquide en ébullition qui le baigne. On laisse alors déposer et on décante sur un filtre taré préalablement séché à 100° . On lave le précipité, à trois ou quatre reprises, à l'eau bouillante, en décantant chaque fois sur le filtre où on entraîne finalement le précipité. On rince soigneusement la capsule à l'eau bouillante, que l'on recueille ensuite sur le filtre; enfin on lave celui-ci, jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus de précipité par addition de nitrate d'argent. On sèche de nouveau le filtre à 100° (1), et on le porte sur la balance. La différence de poids trouvée, multipliée par le facteur $\frac{416}{682,2} = 0,6097$, donne le poids du bismuth métalloïdique contenu dans la prise d'essai; multipliée par le facteur $\frac{464}{682,2} = 0,6801$, elle donne le poids de l'oxyde de bismuth anhydre correspondant.

Voici les résultats fournis par plusieurs dosages effectués dans ces conditions :

	Bismuth pur pesé.	Poids de CrO^4HBiO trouvé.	Bismuth calculé.	Différence.
I	0 ^{er} ,254	0,3825	0,2532	— 0,0008
II. . . .	0 ^{er} ,703	1,15	0,7012	— 0,0018
III . . .	0 ^{er} ,3405	0,557	0,3396	— 0,0009
IV. . . .	0 ^{er} ,232	0,381	0,2522	+ 0,0002

(1) Il est, en effet, superflu d'effectuer la dessiccation du précipité à la température de 140° degrés indiquée par Løwe; la plupart des auteurs qui ont

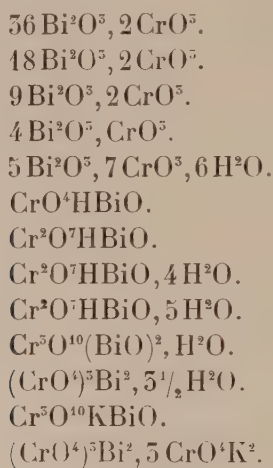
Le procédé de Lœve, ainsi modifié est, comme on le voit, d'une grande précision. Il est bien évident qu'il ne saurait être appliqué en présence de métaux précipitables par le chromate de potassium, ni dans le cas où la solution de bismuth renfermerait des acides libres étrangers. Cependant, la présence d'une faible quantité d'acide sulfurique ne paraît pas influencer sur son exactitude.

reproduit son procédé mentionnent eux-mêmes, une température inférieure. D'autre part, il importe de remarquer que cette température de 140 degrés n'est pas suffisante pour faire perdre au sel l'eau de constitution qu'il renferme.

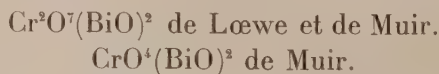
CONCLUSIONS

1° Les chromates de bismuth, actuellement connus, sont au nombre de 15, tous bien définis; un seul est amorphe, les autres sont cristallisés; il existe en outre 4 chromates doubles, également bien définis et cristallisés.

2° Parmi ces composés, j'ai obtenu les 15 suivants, dont aucun n'avait encore été préparé :



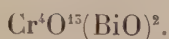
5° J'ai obtenu, à l'état pur, les deux composés suivants qui avaient été précédemment préparés :



4° Le sel auquel Muir a attribué la formule :



ne contient pas d'eau de cristallisation et répond à la formule :



J'ai indiqué un nouveau procédé de préparation qui permet d'obtenir ce composé à l'état pur.

5° J'ai montré que le dichromate double de Preiss et Reymann contient une molécule d'eau de cristallisation, lorsqu'il est obtenu à basse température; il répond à la formule :

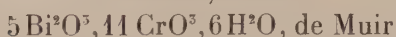
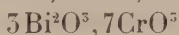


6° Le sel double obtenu par Preiss et Reymann, auquel ils attribuèrent la formule :



est probablement le tétrachromate double; quoi qu'il en soit, j'ai indiqué un nouveau mode de préparation du tri et du tétrachromate doubles.

7° Les chromates :



et celui auquel j'avais précédemment attribué la formule :



doivent être confondus avec le chromate :

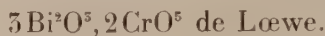


Le chromate :



(1) Des trois procédés de préparation indiqués par Læwe, un seul se rapporte réellement au $\text{Cr}^2\text{O}^7(\text{BiO})^2$.

doit être confondu avec le chromate :



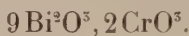
Enfin, le chromate :



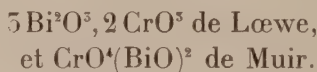
et celui auquel j'avais précédemment attribué la formule :



doivent être confondus avec le chromate :

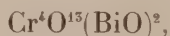


8° J'ai montré que la formation des chromates :



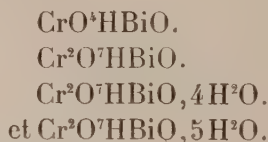
est générale et s'applique à tous les chromates de bismuth décomposables par l'eau.

Il en est de même pour le chromate :



dont la formation s'applique à tous les autres chromates de bismuth.

9° J'ai obtenu, pour la première fois, un chromate acide et des dichromates acides, sels dont l'existence était jusqu'ici hypothétique. Ces chromates répondent aux formules suivantes :

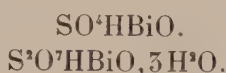


Il importe en effet, de distinguer les chromates acides des dichromates, appelés autrefois bichromates, qui sont des sels.

chimiquement neutres, dérivant de l'acide dichromique, (celui-ci étant à l'acide chromique ce que l'acide di ou pyrosulfurique est à l'acide sulfurique ordinaire). Les chromates acides dérivent, au contraire, de l'acide chromique et correspondent aux sulfates acides.

Quant aux dichromates acides, ils correspondent aux disulfates acides, et diffèrent des tétrachromates par la présence d'une molécule d'eau de constitution.

10° J'ai indiqué un nouveau mode de préparation des sulfate et disulfate acides suivants, qui correspondent à ces chromates :



11° J'ai montré que les phénomènes de décomposition des chromates de bismuth par l'eau, n'étaient pas soumis aux lois de la dissociation, en raison de l'insolubilité de ces sels dans les liqueurs étendues d'acide chromique.

12° La formule du précipité obtenu dans le dosage pondéral du bismuth à l'état de chromate, par le procédé de Læwe, doit être modifiée et le procédé lui-même peut être simplifié, ainsi que je l'ai indiqué.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la thèse,
E. JUNGFLEISCH.

Vu :
Le Directeur de l'École,
L. GUIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

